

SÉRIE A n° 296

N° D'ORDRE :

272

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES
TITRE de DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ

F. ALMASY

1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MOLÉCULES POLYATOMIQUES — STRUCTURE ET ACTIVATION DE LA BENZALDÉHYDE.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 10 Juillet 1933 devant la Commission d'examen

M. G. URBAIN. . . .	Président.
M ^{me} RAMART-LUCAS. . .	} Examineurs.
M. JEAN PERRIN. . . .	

PARIS (V°)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

SÉRIE A n° 296

N° D'ORDRE :

272

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

F. ALMASY

1^{re} THÈSE — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MOLÉCULES POLYATOMIQUES — STRUCTURE ET ACTIVATION DE LA BENZALDÉHYDE.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **10 Juillet 1933** devant la **Commission d'examen**

M. G. URBAIN. *Président.*

M^{me} RAMART-LUCAS.

M. JEAN PERRIN } *Examineurs.*

PARIS (V°)

LES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE

49, Boulevard Saint-Michel, 49

1933

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.
Doyen honoraire .. M. MOLLIARD.

Profes. honcraires.
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
Émile PICARD.
Rémy PERRIER.
Léon BRILLOUIN.
A. DEREIMS.

E. GOURSAT Analyse supérieure et algèbre supérieure.
P. JANET Électrotechnique générale.
F. WALLERANT Minéralogie.
P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
M. CAULLERY Zoologie (Évolution des êtres organisés).
Émile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathém.
H. ABRAHAM Physique.
M. MOLLIARD Physiologie végétale.
E. CARTAN Géométrie supérieure.
Gabriel BERTRAND Chimie biologique.
Jean PERRIN Chimie physique.
L. LAPICQUE Physiologie générale.
M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN Chimie générale.
L. MARCHIS Aviation.
E. VESSIOT Théorie des fonctions et théorie des transforma-
tions.
A. COTTON Physique générale.
J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY Physique.
R. LESPIEAU Théories chimiques.
P. PORTIER Physiologie comparée.
Charles PÉREZ Zoologie.
É. BLAISE Chimie organique.
P.-A. DANGEARD Botanique.
Léon BERTRAND Géologie structurale et géologie appliquée.
E. RABAUD Biologie expérimentale.
G. JULIA Calcul différentiel et calcul intégral.
Paul MONTEL Mécanique rationnelle.
V. AUGER Chimie appliquée.
P. WINTREBERT Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSCQ Biologie maritime.
Eugène BLOCH Physique théorique et physique céleste.
L. LUTAUD Géographie physique et géologie dynamique.
Henri VILLAT Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB Géologie.
P. PASCAL Chimie minérale.
E. ESCLANGON Astronomie.
H. BÉNARD Mécanique expérimentale des fluides.
C. MAUGUIN Minéralogie.
L. BLARINGHEM Botanique.
A. GUILLIERMOND Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY Mathématiques générales.
A. DUFOUR Physique (P. C. N.).
H. BÉGHIN Mécanique physique et expérimentale.
De BROGLIE Théories physiques.

E. PÉCHARD Chimie (Enseig^t P. C. N.)
A. GUILLET Physique.
M. GUICHARD Chimie minérale.
A. MICHEL-LÉVY .. Pétrographie.
H. MOUTON Chimie physique.
L. DUNOYER Optique appliquée.
M. JAVILLIER Chimie biologique.
ROBERT-LÉVY Zoologie.
A. DEBIERNE Radioactivité.
E. DARMOIS Physique.
G. BRUHAT Physique.
F. PICARD Zoologie (Évolution des
êtres organisés).
L. JOLEAUD Paléontologie.
M. FRÉCHET Calcul des Probabilités
et Physiques mathé-
matiques.
M^{me} RAMART-LUCAS Chimie organique.

FOCH Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER Physique (P. C. N.).
VILLEY Mécanique physique et expérimentale.
LABROUSTE Physique du Globe.
FREUNDLER Zoologie.
PRENANT Chimie générale.
P. JOB Optique appliquée.
CHRÉTIEN Zoologie (P. C. N.).
BOHN Chimie (P. C. N.).
COMBES Sciences natur. (P. C. N.).
GARNIER Mécanique rationnelle.
PÉRÈS Mécanique des fluides.
LANGRU Physiologie générale.
TOUSSAINT Technique Aéronautique.
HACSPILL Chimie (P. C. N.).
M. CURIE Physique (P. C. N.).

Secrétaire A. PACAUD.
Secrétaire honoraire D. TOMBECK.



DÉDIÉ AU SOUVENIR DE MON CHER PÈRE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551803_0070

PRÉFACE

L'étude de la structure et des spectres de molécules biatomiques a été complètement éclaircie dans ces 15 dernières années. Ce problème est actuellement aussi bien systématisé que l'étude des spectres atomiques. Par contre, pour les molécules polyatomiques, le domaine est beaucoup plus compliqué et on est actuellement à la période empirique où on doit accumuler et systématiser les différentes données expérimentales et chercher pas à pas à analyser les diverses questions relatives aux spectres, à la structure et au mouvement des molécules polyatomiques. Un certain nombre de relations générales ont pu ainsi être énoncées grâce à l'emploi simultané de méthodes très diverses telles que les spectres ultra-violets et infra-rouges, les spectres Raman, la diffraction des rayons X et des rayons électroniques par les vapeurs, l'étude des moments électriques des molécules, etc.

L'impulsion à cet ensemble de recherches a été donné en grande partie par Victor HENRI en 1921 dans son étude sur la molécule de benzène et un grand nombre d'autres molécules où il a essayé d'appliquer à l'étude de ces molécules les méthodes qui avaient donné des résultats si encourageants pour l'étude des molécules biatomiques. L'analyse des spectres Raman des molécules polyatomiques a permis d'entreprendre l'étude théorique des mouvements de vibration des différents atomes dans la molécule ainsi que le calcul des forces de liaison qui unissent entre eux les atomes.

Ces recherches théoriques entreprises en particulier par DENNISON en Amérique, par PLACZECK, FERMÉ, TELLER et FRANK en Europe, ouvrent une voie nouvelle pour l'étude de la constitution des molécules polyatomiques. Un résultat important trouvé par Victor HENRI sur le phénomène de prédisso-ciation a permis de déterminer dans un grand nombre de cas l'énergie de dissociation des molécules et d'analyser le processus de cette dissociation. Il y a par conséquent actuellement un grand intérêt de poursuivre l'étude systématique du plus grand nombre possible de molécules polyatomiques, surtout en choisissant des groupes de molécules homologues, de façon à étudier le rôle de certains radicaux ou de certains groupements dans les molécules.

Le travail présent a été fait au laboratoire de chimie physique de l'Université de Zurich chez M. le professeur Victor HENRI entre les années 1925 et 1930.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à M. le Professeur Jean PERRIN qui m'a fait le grand honneur d'examiner ce travail.

J'adresse tous mes remerciements à M. Victor HENRI pour le grand intérêt et l'aide constante qu'il m'a apportée pendant le travail. Ce travail fait partie de tout un groupe de recherches sur des sujets analogues poursuivis au laboratoire de chimie physique de Zurich et je tiens à remercier mes amis SCHOU, KUHN, SHAPIRO et MOTCHAN qui m'ont souvent aidé par leurs conseils précieux.

Je tiens également à remercier M^{me} HENRI pour les jolies photographies spectrales et les microphotogrammes qu'elle a exécutés pour mon travail.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES MOLÉCULES POLYATOMIQUES

STRUCTURE ET ACTIVATION DE LA BENZALDÉHYDE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'étude de la structure des molécules peut être subdivisée en trois parties : 1° La géométrie ou la statique des molécules ; 2° Les mouvements ou la dynamique intramoléculaire ; 3° La formation et la désagrégation des molécules. Indiquons brièvement les problèmes et les méthodes.

1° **Géométrie des molécules.** — Lorsqu'un ensemble d'atomes sont liés entre eux de façons que l'énergie potentielle de ce système ait une valeur minimum, cet ensemble constitue un système stable et il y a formation d'une molécule. La première question qui se présente est de savoir quelles sont les distances entre les atomes et quelle est leur distribution dans l'espace. En somme, quel est le modèle géométrique de la molécule.

Cette question a pu être étudiée dans ces dernières années par toute une série de méthodes différentes qui se contrôlent mutuellement. Quatre méthodes principales ont été ainsi développées.

a) *Diffraction des rayons X et des rayons électroniques par les molécules des vapeurs.* — Lorsqu'on fait traverser un gaz par un faisceau de rayons X monochromatiques et que l'on place perpendiculairement au faisceau une plaque photographique, on observe sur cette plaque autour de la tache centrale une série de cercles concentriques produits par la diffraction des rayons X sous des angles $\Theta_1, \Theta_2, \Theta_3 \dots$ par les molécules du gaz. Cette diffraction a été étudiée par DEBYE et ses collaborateurs qui ont montré qu'elle était produite par les atomes contenus à l'intérieur des molécules. Les angles $\Theta_1, \Theta_2, \dots$ sont liés aux distances $d_1, d_2 \dots$ entre les atomes dans les molécules par une formule générale de DEBYE. Pour deux atomes A et B se trouvant dans une molécule à la distance d , l'intensité de la lumière diffusée sous un angle Θ est égale à

$$J = \varphi(A) \cdot \varphi(B) \cdot \left(1 + \frac{\sin x}{x} \right)$$

où

$$x = \frac{4\pi d}{\lambda} \cdot \sin \frac{\Theta}{2}.$$

Les fonctions $\varphi(A)$ et $\varphi(B)$ sont des fonctions universelles qui dépendent des nombres atomiques $z(A)$ et $z(B)$ des deux atomes. C'est avec cette méthode que l'on a pu mesurer les distances entre les atomes de chlore dans les molé-

cules de CCl_4 , CHCl_3 et CH_2Cl_2 , de même on a déterminé les distances entre les atomes de Cl, Br, J, etc., d'un grand nombre de molécules différentes.

Dans le cas de molécules polyatomiques, la formule de DEBYE doit être étendue aux différentes distances entre les atomes pris deux à deux. Ainsi par exemple, pour la molécule H_2CCl_2 , on doit considérer la distance d_1 entre les deux atomes de Cl et la distance d_2 entre les Cl et le carbone. On les calcule d'après la formule suivante :

$$J = \varphi^2(\text{Cl}) \cdot \left(1 + \frac{\sin x}{x}\right) + 0,7 \cdot \varphi(\text{Cl}) \cdot \varphi(\text{C}) \cdot \frac{\sin x'}{x'} + 0,06 \cdot \varphi^2(\text{C}),$$

où

$$x = \frac{4\pi d_1}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \text{ et } x' = \frac{4\pi d_2}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}.$$

On trouve ainsi par exemple que dans la molécule de CCl_4 , les atomes de Cl sont disposés à des distances égales à 2,98 Å et la distance C-Cl est égale à 1,86 Å ; ce qui indique que la molécule est un tétraèdre régulier avec le carbone au centre ; par contre, dans la molécule H_2CCl_2 , la distance entre les deux chlores est égale à 3,23 Å, la distance C-Cl est encore 1,86 Å, de sorte que l'angle entre les deux lignes de liaison C-Cl est égal à 124° et non 109°,5 comme dans le tétraèdre. Il est très probable que, dans le phosgène Cl_2CO , on a une distribution analogue des atomes de chlore par rapport à l'atome de carbone. Ces mesures n'ont pas été faites, elles seraient intéressantes dans le cas qui nous occupe, puisque le phosgène fait partie du groupe de molécules en Y auquel appartient la benzaldéhyde.

Une méthode analogue a été développée par MARCK et WIERL (*Leipziger Vorträge*, 1930 ; *Ann. der Physik*, 8, 541, 1931). Elle repose sur la mesure de la diffraction des rayons électroniques par les gaz. D'après la théorie de L. DE BROGLIE, un flux d'électrons de vitesse v est assimilable à une onde dont la longueur est égale à $\lambda = \frac{h}{mv}$. On obtient des effets de diffraction analogues à ceux produits par les rayons X. De la mesure des minima et maxima des anneaux de diffractions, on déduit avec une grande précision (1 %) les distances entre les atomes dans les molécules. Les résultats obtenus correspondent très exactement avec ceux obtenus par DEBYE et ses collaborateurs avec les rayons X.

b) *Moments électriques des molécules.* — La détermination de la polarité électrique des molécules déduite de la variation thermique de la constante diélectrique contribue d'une façon très importante à la connaissance de la structure des molécules. DEBYE a montré, en 1912, que la polarisation électrique P d'un corps varie avec la température d'après la loi générale

$$P = a + \frac{b}{T},$$

où a dépend de la déformabilité α produite sous l'influence d'un champ électrique E et b dépend du moment électrique permanent $\mu = l \cdot e$ de la molécule ;

ce moment électrique étant égal à la distance l entre les centres de gravité des charges positives et des charges négatives dans la molécule, multipliée par la valeur de ces charges. On a en effet

$$a = \frac{4\pi \cdot N}{3} \cdot \alpha = 2,53 \cdot 10^{24} \cdot \alpha,$$

et

$$b = \frac{4\pi}{3} \cdot N \cdot \frac{\mu^2}{3K} = 0,620 \cdot 10^{40} \cdot \mu^2,$$

le moment électrique d'une molécule polaire est donc égal à

$$\mu = 0,01273 \cdot 10^{-18} \sqrt{b}, \quad \text{U. E. S.}$$

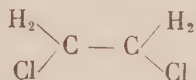
Les valeurs des moments électriques des molécules diverses ont permis de mettre en lumière des règles d'additivité vectorielle pour les didérivés *o*, *m*, *p*, du benzène et du naphthalène et pour les composés éthyléniques *cis* et *trans*. La même méthode a montré que certains groupes atomiques déterminent la valeur absolue du moment électrique d'une molécule. Pour notre travail, il est important d'indiquer les résultats obtenus par WOLF et ses collaborateurs pour un grand nombre de molécules contenant des groupes CO. Le moment électrique des aldéhydes $R \cdot CO \cdot H$ et des cétones $R_1 \cdot CO \cdot R_2$ conserve une valeur très voisine de $2,7 \cdot 10^{-18}$, quelle que soit la nature des groupes R , R_1 et R_2 . Ainsi on trouve les valeurs suivantes :

Acétaldéhyde	CH_3COH	$\mu = 2,71 \cdot 10^{-18}$
Acétone	$CH_3 \cdot COCH_3$	$\gg = 2,73 \quad \gg$
Cétone	$CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_8 \cdot CH_3$	$\gg = 2,73 \quad \gg$
Benzaldéhyde	$C_6H_5 \cdot CO \cdot H$	$\gg = 2,75 \quad \gg$

Lorsque l'on prend la molécule de l'oxyde de carbone pur, on trouve que le moment électrique correspondant est très faible, égal seulement à $0,11 \cdot 10^{-18}$.

Cette opposition entre l'oxyde de carbone et les composés contenant le groupe carbonyle CO indique que, dans ces molécules, le carbone se trouve à des états électroniques différents, ainsi que l'avaient signalé V. HENRI et HOWELL (*Proc. Roy. Soc.*, **128**, 192, 1930) dans leur travail sur la structure de la molécule de phosgène. La même conclusion résulte de l'étude des spectres RAMAN ainsi que nous le verrons plus loin.

Un autre résultat important obtenu par étude des moments électriques est la preuve de l'existence d'isomères *cis* et *trans* de certains dérivés saturés de l'éthane tels que



ainsi que l'a montré WOLF (*Leipziger Vorträge, Molekularstruktur*, 1931); ce

résultat a du reste été confirmé par DEBYE par la méthode de diffraction des rayons X par les vapeurs.

c) *Anisotropie des molécules. Méthodes optiques.* — Une molécule placée dans un champ électrique E est polarisée, on obtient un moment $p = \alpha \cdot E$. Cette polarisabilité α n'est, en général, pas la même dans toutes les directions, la molécule est anisotrope et présente trois directions principales b_1 b_2 b_3 et on a $\alpha = \frac{b_1 + b_2 + b_3}{3}$. Cette anisotropie des molécules se manifeste par trois propriétés optiques qui sont : la dépolarisation partielle de la lumière renvoyée latéralement par le gaz, la biréfringence produite par un champ électrique (phénomène de KERR) et la biréfringence produite dans un champ magnétique (phénomène de COTTON et MOUTON).

La dépolarisation de la lumière diffusée $\Delta = \frac{J_{\parallel}}{J_{\perp}}$ et la constante de KERR.

$K = \frac{n_{\parallel} - n_{\perp}}{n \cdot E^2}$ où n est l'indice sans champ n_1 et $n_{\perp}$ les deux indices parallèle et perpendiculaire au champ, sont liées aux valeurs de b_1 b_2 , b_3 qui caractérisent le degré d'anisotropie de la molécule. Si la molécule est assimilable à un ellipsoïde de révolution, on a $b_2 = b_3$ et, dans ce cas, les formules se simplifient. On trouve en effet :

$$(b_1 - b_2)^2 = \frac{45 \cdot \Delta}{6 - 7\Delta} \cdot \alpha^2,$$

et

$$(b_1 - b_2)^2 = K \cdot \frac{15kT}{2\pi N} \cdot \frac{n - 1}{\sqrt{\epsilon} - 1},$$

où k est la constante de Boltzmann et ϵ la constante diélectrique.

On peut ainsi par la mesure de α , Δ et K calculer les valeurs de b_1 , b_2 et b_3 . Des expériences ont été faites par CABANNES (*La diffusion moléculaire de la lumière*, Paris, 1930) et par WOLF (*Zeit. f. phys. Chem.*, 1929).

La connaissance des valeurs de b_1 , b_2 et b_3 permet de déterminer avec plus de précision la distribution des atomes dans les molécules. Pour les molécules du type Y et pour celles contenant des groupes carbonyle qui nous intéressent ici, ces mesures n'ont pas encore été faites.

d) *Moments d'inertie déduits des spectres de rotation.* — L'étude du spectre de rotation des molécules permet de calculer la valeur du moment d'inertie. Dans le cas de molécules diatomiques, la constante de structure du spectre de rotation B est liée au moment d'inertie de la molécule par la relation simple

$$B = \frac{h}{8\pi^2 \cdot J}.$$

On en déduit très exactement la valeur de $J = \mu \cdot r^2$ où r est la distance entre les deux atomes et μ la masse réduite donnée par $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$.

Dans le cas de molécules polyatomiques, on doit considérer plusieurs

moments d'inertie. Si la molécule est assimilable à un ellipsoïde de révolution, il n'y a que deux moments différents J et K et la structure fine permet de calculer les valeurs de ces deux moments. Le terme de rotation est dans ce cas égal à

$$B = \frac{h}{8\pi^2} \left[\frac{m(m+1)}{K} + q^2 \left(\frac{1}{J} - \frac{1}{K} \right) \right],$$

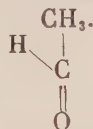
où m et q sont des nombres entiers. Cette méthode a été employée par V. HENRI et Sv. A. SCHOU (*Zeit f. Phys.*, **49**, 774, 1928, et *Journ. de chim. phys.*, **26**, 665, 1929) dans le cas de la molécule d'aldéhyde formique $\text{H} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{H}$ qui présente deux



moments d'inertie différents, l'un J correspondant à la rotation autour de l'axe CO et l'autre K autour d'un axe perpendiculaire. De la valeur de ces deux moments $J_0 = 1,38 \cdot 10^{-40}$ et $K_0 = 23 \cdot 10^{-40}$ les auteurs déduisent la distance $\text{H-H} = 1,3 \text{ \AA}$, $\text{C-H} = 0,92 \text{ \AA}$ et $\text{C-O} = 1,09 \text{ \AA}$.

Des mesures plus récentes faites par DIECKE et KISTIAKOWSKY (*Phys. Rev.*, **40**, 1039, 1932) ont apporté des corrections à ces valeurs ; ces auteurs trouvent les distances suivantes $\text{H-H} = 1,88$, $\text{C-H} = 1,15$ et $\text{C-O} = 1,19 \text{ \AA}$. La molécule d'aldéhyde formique est plane et a la forme d'un Y avec l'atome de carbone au centre.

Un autre exemple de molécule polyatomique dont on a pu étudier le spectre de rotation et qui se rapporte au type général de molécules en Y est l'aldéhyde acétique, étudié par V. HENRI et Sv. A. SCHOU. Pour cette molécule, les auteurs déduisent du spectre de rotation une seule valeur du moment d'inertie $J_0 = 2,43 \cdot 10^{-40}$ ce qui signifie que les trois atomes C-C-O sont en ligne droite de sorte que le modèle géométrique de la molécule est



2° Les mouvements intramoléculaires. — Les atomes qui composent une molécule peuvent présenter des mouvements de vibration plus ou moins intenses. Ces mouvements sont quantifiés ; les atomes vibrent autour de leur position d'équilibre avec une certaine fréquence ω . Lorsque les vibrations sont harmoniques, ce qui a lieu pour des amplitudes de vibration très petites, l'énergie de vibration est égale à

$$E_v = h\omega(v + \frac{1}{2})$$

où v est le quantum de vibration égal à 0, 1, 2, 3, etc. Lorsque les vibrations ne sont pas harmoniques, l'énergie peut être représentée par la formule $E_v = h\omega(v + \frac{1}{2}) - h\omega x(v + \frac{1}{2})^2$ où x mesure le degré d'anharmonicité de la vibration.

Plusieurs auteurs, en particulier, KOHLRAUSCH (*Der Smekal-Raman-Effekt*, Berlin, 1931) et MECKE (*Molekularstruktur, Leipziger Vorträge 1931* et *Freudenberg*, STEREOCHEMIE, 1932) ont cherché à rattacher les fréquences de vibration

des atomes aux forces de liaison entre les atomes dans les molécules. Dans le cas de molécules diatomiques pour des vibrations harmoniques, on peut écrire

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}},$$

où f est la force qui ramène les atomes vibrants à leur position d'équilibre et μ la masse réduite. KOHLRAUSCH calcule les valeurs de la force f pour un grand nombre de molécules à partir des données numériques sur les spectres Raman. MECKE se sert d'une formule différente :

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2K}{\mu r^2}},$$

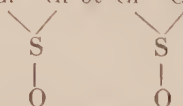
où K est le coefficient du terme de deuxième degré dans le développement de l'énergie P en série :

$$P = -D + K \cdot \left(\frac{r - r_0}{r_0} \right)^2 - C \left(\frac{r - r_0}{r_0} \right)^3 \dots,$$

où D est l'énergie de dissociation de la molécule.

Ces différents calculs sont surtout développés pour le cas de molécules diatomiques et ne peuvent généralement pas être étendus aux molécules polyatomiques.

Dans le cas de molécules polyatomiques, on a affaire à un système vibrant très complexe où toutes les vibrations atomiques sont liées entre elles et l'état énergétique du système ne peut être représenté qu'en fonction d'un grand nombre de coordonnées. On peut théoriquement traiter le problème des vibrations d'une molécule polyatomique en schématisant les différentes sortes de vibrations partielles. Des calculs de ce genre ont été faits, surtout par DENNISON (*Reviews of modern physics*, 1931) qui a calculé pour différents modèles de molécules dans quels rapports doivent se trouver les différentes fréquences fondamentales correspondant aux vibrations des atomes deux à deux. Dans le cas des molécules du type Y, on prévoit trois sortes de vibrations dans le plan des atomes et une vibration dans la direction perpendiculaire. MATOSI et ADERHOLD (*Zeit. f. Phys.*, **68**, 692, 1931) ont calculé par la méthode de DENNISON quelles doivent être les relations entre les fréquences de vibration ω_1 , ω_2 , ω_3 et les constantes de la molécule. Ils ont appliqué les résultats de leurs calculs aux molécules Cl S Cl et Cl S Cl. Mais les formules sont trop



compliquées et elles contiennent des coefficients indéterminés, de sorte qu'elles sont peu utilisables.

On peut donc dire qu'actuellement, on ne sait pas encore calculer les

fréquences de vibrations des atomes dans les molécules du type Y auxquelles nous avons affaire dans ce travail.

En ce qui concerne les méthodes que l'on peut employer pour déterminer les différentes fréquences de vibration des molécules polyatomiques, nous possédons le spectre Raman, le spectre infrarouge et le spectre ultra violet. Les deux premiers donnent directement les fréquences de vibration de la molécule normale et le dernier donne les fréquences de vibration combinées avec des états électroniques différents. Dans le cas des spectres ultraviolets, on est souvent embarrassé de savoir si une fréquence de vibration appartient à la molécule normale ou à la molécule activée électroniquement. Pour pouvoir le décider, le plus commode est d'étudier le spectre à une série de températures de plus en plus élevées ; les bandes nouvelles qui apparaissent à haute température du côté des grandes longueurs d'onde correspondent à des fréquences de vibration de la molécule normale. Nous en trouverons des exemples dans la suite.

Etant donné que nous étudions la molécule de benzaldéhyde dans ses rapports avec les molécules en Y contenant le groupe CO, il est important de signaler dès maintenant que l'analyse du spectre Raman a montré que, dans toutes les molécules organiques contenant le groupe carbonyle, on trouve une fréquence caractéristique de ce groupe. Cette fréquence varie seulement entre 1647 et 1768 dans les différents aldéhydes et entre 1669 et 1809 dans les cétones ; de plus, dans le phosgène, elle est égale à 1810 et dans le chlorure d'acétyle CH_3COCl , on a 1797. Cette fréquence correspond aux vibrations des atomes de carbone et d'oxygène l'un par rapport à l'autre. Il est important de remarquer que, pour l'oxyde de carbone, la fréquence de vibration est égale à 2155 cm^{-1} ; ceci indique que le groupe CO dans les aldéhydes, les cétones et le phosgène se trouve à un autre état que dans l'oxyde de carbone. C'est le même résultat que celui que nous avons signalé pour les valeurs du moment électrique.

Dans le cas des carbonyles métalliques, en particulier du nickelcarbonyle $\text{Ni}(\text{CO})_4$, on retrouve la fréquence 2140 de l'oxyde de carbone.

Les fréquences de vibration de la molécule normale que l'on obtient par le spectre infra-rouge et le spectre de Raman sont très voisines. Dans le cas de molécules simples, on trouve certaines vibrations qui existent dans le spectre Raman et qui n'apparaissent pas seules (non combinées) dans le spectre infrarouge, ce sont les vibrations inactives. Dans le cas de molécules polyatomiques, nous trouvons que toutes les vibrations Raman se retrouvent dans le spectre infra-rouge, ceci du reste est assez compréhensible, puisque toute vibration produira un changement du moment électrique dans une molécule compliquée.

Lorsqu'on étudie le spectre ultra-violet, on trouve surtout des fréquences de vibration de la molécule activée électroniquement. On se demande naturellement à quel groupe appartiennent les fréquences observées dans l'ultra-violet et dans quel rapport elles se trouvent par rapport aux fréquences de la molécule normale. Dans les molécules polyatomiques, il peut arriver que les différences entre les fréquences normales et activées soient grandes, il n'est, par conséquent, pas possible d'établir les correspondances entre les différentes fré-

quences de vibration. On ne peut pas affirmer à quelle fréquence du spectre Raman correspond une fréquence trouvée dans l'ultra-violet appartenant à la molécule activée.

3° Formation et dissociation des molécules.—L'application des méthodes de la mécanique ondulatoire a permis à HEITLER et LONDON de calculer les conditions dans lesquelles en rapprochant de plus en plus deux atomes, il y a formation d'une molécule. L'énergie potentielle du système formé des deux atomes diminue par rapprochement des atomes, passe par un minimum et augmente ensuite. La position du minimum correspond à un état stable qui est la molécule. Ce minimum ne se produit que si les spins électroniques des deux atomes sont antiparallèles.

Dans le cas de molécules polyatomiques, le problème de la formation des molécules à partir de certains groupes est très compliqué. On doit raisonner, dans ce cas, dans l'espace et, au lieu d'avoir des courbes pour représenter la marche de l'énergie potentielle, on a des surfaces dans un espace à n dimensions. Une méthode pour aborder le problème a été préconisée par POLANYI dans l'étude générale de certaines réactions chimiques. FRANCK et BORN ont également fait des essais pour traiter le problème de la catalyse hétérogène par les considérations de mécanique quantique (*Göttinger Nachrichten*, 1930), ils discutent en particulier les réactions de formation de l'hydrazine N_2H_4 à partir des molécules d'azote et d'hydrogène.

Parmi les réactions de formation de molécules qui se rapprochent de celles que nous étudions, il y aurait lieu d'appliquer les mêmes raisonnements à la formation de l'aldéhyde formique $HCOH$ à partir de H_2 et CO et à la formation de l'aldéhyde acétique à partir de CH_4 et CO . Ces recherches sont maintenant à l'étude au laboratoire de M. V. HENRI à Liège.

En ce qui concerne la dissociation des molécules soit photo-chimique, soit thermique, le cas des molécules contenant le groupe CO est très important. On a étudié les dissociations du phosgène $ClCOCl$ en $CO + Cl_2$, de l'aldéhyde formique $HCOH$ en $CO + H_2$, de l'acétaldéhyde CH_3COH en $CO + CH_3$, de l'acétone $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ en $CO + C_2H_3$ et de la benzaldéhyde C_6H_5COH en $CO + C_6H_6$. Toutes ces réactions présentent des points communs. Nous avons nous-mêmes étudié plus particulièrement la dissociation photochimique du phosgène et de la benzaldéhyde.

Certaines de ces réactions, avec leur rapport avec la prédissociation, ont été exposées par V. HENRI dans son travail « Experimentelle Grundlagen der Prädissoziation der Moleküle » (*Leipziger Vorträge*, p. 131, 1931).

L'étude expérimentale que je présente est relative à l'étude de la molécule de benzaldéhyde. Elle fait partie de tout un ensemble de recherches faites au laboratoire de V. HENRI sur la classe des molécules en Y, à savoir : les recherches sur les aldéhydes formiques et acétiques (V. HENRI, SCHOU, SMITH, LETORT), sur le phosgène et le triphosgène (V. HENRI, HOWELL), sur la benzaldéhyde (DE HEMPTINNE) sur l'acétone, la chloracétone et le chlorure d'acétyle (V. HENRI et CORIN). L'ensemble de ces recherches conduira à analyser la structure et les diverses propriétés du groupe carbonyle.

CHAPITRE PREMIER

ABSORPTION DES RAYONS ULTRA-VIOLETS PAR LA VAPEUR D'ALDÉHYD BENZOIQUE

I. — TECHNIQUE EMPLOYÉE

Pour le présent travail, nous avons pris la benzaldéhyde puriss. de KAHLBAUM, qu'on a encore purifiée par distillation sous pression réduite (environ 20 mm Hg) dans un courant d'azote. L'appareil servant à la distillation était entièrement en verre et les diverses parties étaient réunies entre elles au moyen de bons rodages non graissés. Les fractions moyennes de chaque distillation ont été recueillies dans de petites ampoules en verre qui ont été soudées sans que l'aldéhyde vienne en contact avec l'air.

1° **Obtention du spectre d'absorption.** — Pour étudier le spectre d'absorption de la benzaldéhyde à l'état de vapeur sous de faibles pressions et à la température ordinaire, nous nous sommes servis de tubes en verre de 1 mètre de long, fermés par des fenêtres en quartz poli. Le tube était d'abord évacué avec une pompe de diffusion à mercure jusqu'à une pression inférieure à 1/1000 mm. de Hg. On remplissait ensuite le tube avec la vapeur de benzaldéhyde jusqu'à ce que la pression atteigne une valeur déterminée.

<i>p</i> en mm.	<i>t</i> °	<i>p</i> en mm.	<i>t</i> °
1	29,3	100	112,5
2	37,2	150	123,7
3	42,5	200	131,7
4	46,6	250	138,5
5	50,1	300	144,7
10	62,0	350	149,4
15	69,6	400	154,1
20	75,2	450	159,5
25	79,7	500	162,3
33	83,5	550	166,2
35	86,9	600	169,7
40	90,1	650	172,7
45	92,9	700	175,1
50	95,3	760	178,3
75	105,2		

Pour étudier les spectres à des pressions plus élevées et surtout à des températures plus élevées, nous avons employé des tubes en quartz terminés par des fenêtres en quartz poli soudées au tube. Ce tube était contenu dans un four électrique de température bien régulière. On évacuait d'abord le tube avec la pompe à Hg et puis on laissait entrer la vapeur de benzaldéhyde à différentes pressions. Les pressions de la vapeur de benzaldéhyde à différentes températures sont données par la table page 9 d'après G. W. A. KAHLBAUM ⁽¹⁾.

Comme source de lumière donnant un spectre continu depuis le visible jusqu'à 2000 Å, nous avons utilisé l'étincelle d'Al ou de Cu de haute fréquence sous l'eau d'après V. HENRI.

Nous avons également employé une lampe à hydrogène en quartz construite par V. HENRI pour l'étude des régions spectrales dont les longueurs d'onde sont inférieures à 2800 Å. Enfin, nous avons utilisé dans certaines cas une lampe à ruban de tungstène munie d'une fenêtre en quartz ; cette lampe marche avec un courant de 4 volts et 20 ampères. Elle a été employée dans le présent travail pour les photographies des régions de 2900 à 4000 Å, afin d'éliminer les bandes de l'eau (3064 Å) du spectre de l'étincelle sous l'eau.

Comme spectre de référence, nous avons pris celui de l'étincelle condensée avec self entre électrodes de fer. Les longueurs d'ondes sont exprimées en Angströms internationaux et les nombres d'ondes, calculés pour le vide.

Le spectrographe employé est le grand spectrographe de HILGER à optique en quartz, système Littrow, type E₁ pour l'ultra-violet extrême. Nous avons également employé le spectrographe HILGER moyen type E₂.

Les spectres étaient photographiés sur plaques Ilford Zenith ou sur plaques Sigma Lumière.

Les spectres obtenus ont été agrandis de 2 à 5 fois avec un appareil d'agrandissements très précis qui permet de faire toutes les mesures sur les agrandissements. Des contrôles spéciaux ont montré que ces mesures sur les agrandissements étaient aussi précises que celles faites au comparateur sur la plaque elle-même.

Une série de plaques ont été micro-photographiées avec le microphotomètre enregistreur de MOLL.

En se servant des courbes du microphotomètre, on a pu indiquer d'une façon relative les intensités des bandes, ces valeurs ne sont pas absolues, elles permettent seulement de comparer entre elles les intensités des différentes bandes.

II. — DESCRIPTION GÉNÉRALE DU SPECTRE D'ABSORPTION ULTRA-VIOLET DE LA BENZALDÉHYDE A L'ÉTAT DE VAPEUR

Le spectre d'absorption de la benzaldéhyde se compose d'un grand nombre de bandes qui sont distribuées entre 3747,3 Å (26678 cm⁻¹) et 2348,9 Å

(1) Zft. f. physik. Chemie 26, 603 (1898).

(42.559 cm^{-1}). On peut y distinguer trois régions correspondant à trois états différents d'activation électronique, ainsi que le montre la figure 1.

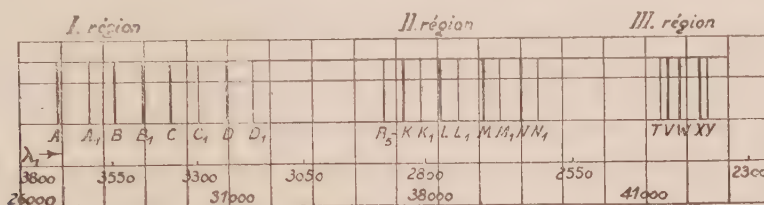


Fig. 1.

1^o *Première région.* — La première région où l'absorption est la plus faible, s'étend entre 3747,3 et 3462,6 Å. La figure 2 indique la structure générale de cette région. Elle se compose de quatre séries de bandes, distribuées à des intervalles égaux à 1309 cm^{-1} . Chacune de ces séries se compose de bandes d'in-

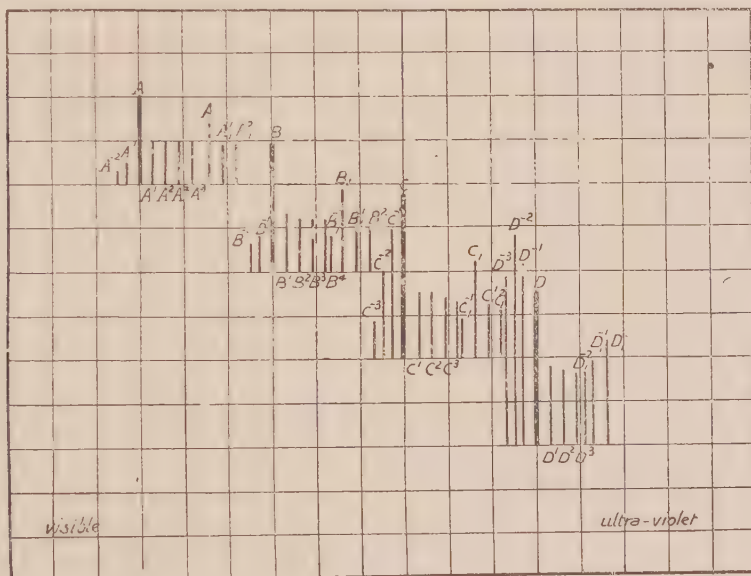


Fig. 2.

tensités différentes. Une caractéristique générale de ces bandes est qu'elles sont formées de plusieurs bandes fines ou composantes (*a, b, c, d, e, f, g*) équidistantes, dégradées des deux côtés et distantes entre elles d'environ 30 cm^{-1} . C'est à l'ensemble de ces composantes que nous donnons le nom de bande. Les planches I et II donnent l'aspect des séries A, B, C, du spectre. La distribution des différentes bandes dans chaque série est très régulière. On trouve d'abord du côté ultra-violet à partir de chaque bande d'intensité maximum A, B, C, D.

une bande intense formée de plusieurs composantes, décalée de 728 cm^{-1} ; ce sont les bandes A_1 , B_1 , C_1 , D_1 . Puis à partir des bandes A , A_1 , B , B_1 , etc., on trouve du côté ultra-violet plusieurs bandes équidistantes avec un intervalle de 134 cm^{-1} , ce sont les bandes $A^1, A^2, A^3, \dots A_1^1, A_1^2, \dots$ elles sont également formées de composantes ayant la même multiplicité.

Du côté des grandes longueurs d'onde à partir de chaque bande forte, on observe trois sortes de bandes ; les unes à des intervalles de 130 cm^{-1} , ($A^{-1}, A_1^{-1}, \dots$), les autres à des intervalles de 218 cm^{-1} (bandes A^{-2}, B^{-2} , etc.), enfin les troisièmes à des intervalles de $348 (= 130 + 218)\text{ cm}^{-1}$ (bandes A^{-3}, B^{-3} , etc.).

Toutes ces bandes sont formées de plusieurs composantes distantes environ de 30 cm^{-1} .

Le tableau I représente la première région du spectre d'absorption de la benzaldéhyde. Les bandes sont désignées de la même manière que dans la figure 2. Le microphotogramme de cette région est reproduit sur la figure 3.

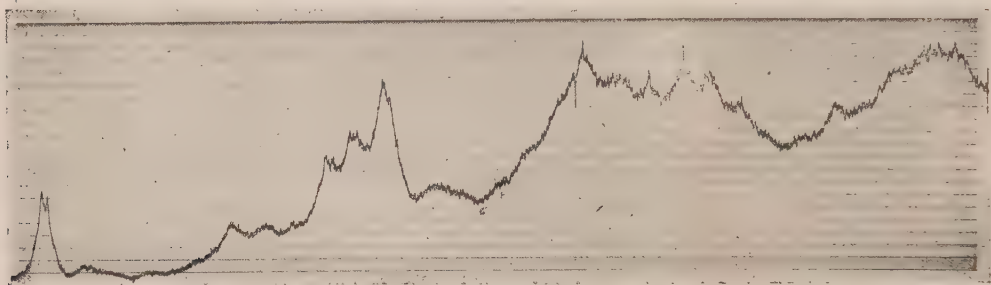


Fig. 3.

Les bandes des séries A , B , C présentent toutes la même structure ; à partir des séries D_1 , les bandes deviennent larges et floues ; elles ne peuvent plus être décomposées en bandes fines et montrent les caractères de la prédissociation.

Les bandes A , B , C , D , C_1 , D_1 sont les plus intenses et apparaissent seules dans le spectre tant que la concentration de la vapeur reste inférieure à 80 milligrammes par litre (l'épaisseur de la couche étant de 50 centimètres). Si la concentration dépasse 80 milligrammes par litre, de nouvelles bandes apparaissent successivement ; l'ordre de leur apparition renseigne sur les états de vibration de la molécule normale. A la concentration de 190 milligrammes par litre, on obtient toutes les 159 bandes mesurables de la première région du spectre. Si l'on élève encore la concentration, on n'obtient plus de nouvelles bandes du côté rouge.

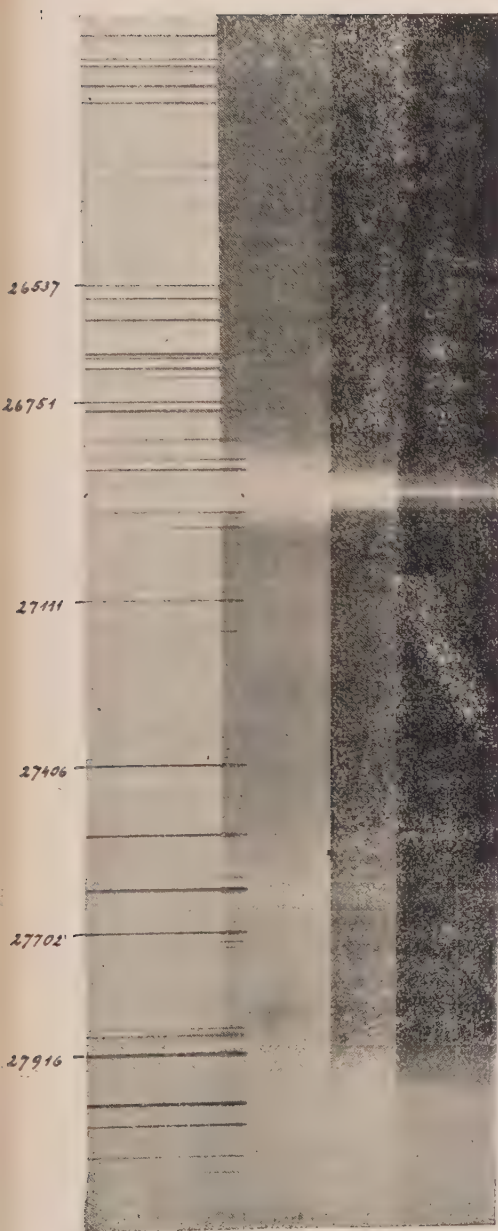


PLANCHE I.

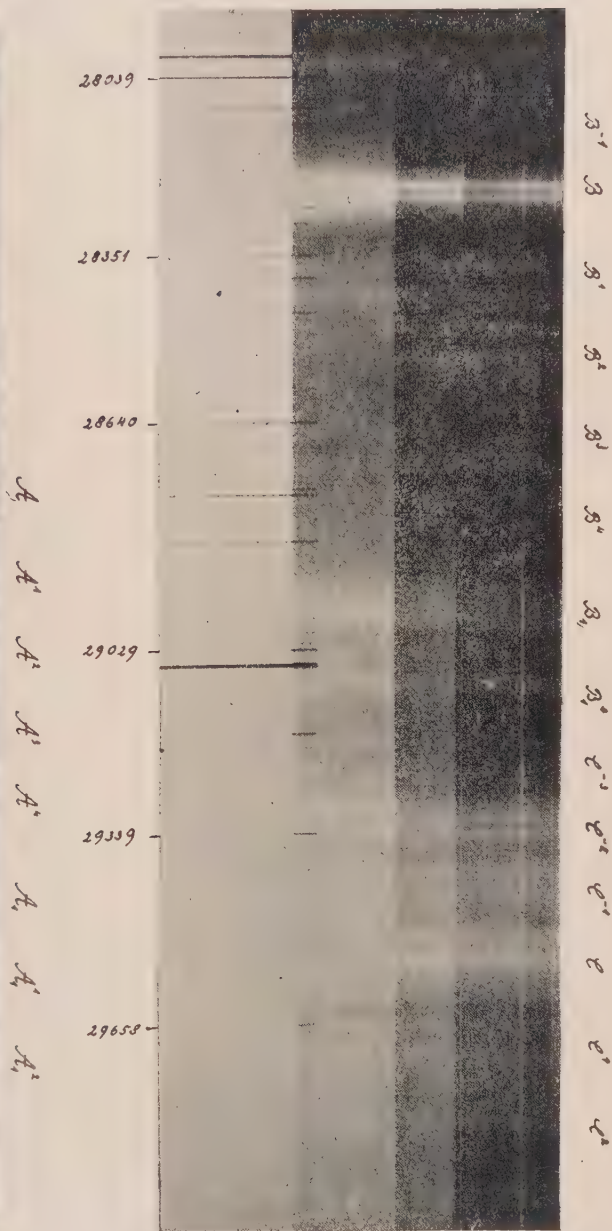


PLANCHE II.

TABLEAU I

Première région

Compo- sante n°	$\frac{1}{\lambda}$ (vac.) bord u.v cm ⁻¹ .		Lar- geur cm ⁻¹	Int.	Bande	Nombres quant. de vibrat.					Désign. des compos.
	observé	calculé				ν_3^0	ν_4^0	ν_1^1	ν_2^1	ν_3^1	
1	26678	26674	8	00	A ⁻²	0	1	0	0	0	c
2	26708	26705	10	00	A ⁻²	0	1	0	0	0	d
3	26730	26731	14	00	A ⁻²	0	1	0	0	0	f
4	26766	26762	10	0	A ⁻¹	1	0	0	0	0	c
5	26800	26793	10	0	A ⁻¹	1	0	0	0	0	d
6	26832	26835	12	1	A	0	0	0	0	0	a
7	26866	26866	12	2	A	0	0	0	0	0	b
8	26892	26892	10	6	A	0	0	0	0	0	c
9	26923	26923	14	9	A	0	0	0	0	0	d
10	26932	26932	4	6	A	0	0	0	0	0	e
11	26949	26949	10	3	A	0	0	0	0	0	f
12	26976	26976	8	1	A	0	0	0	0	0	g
13	26999	27001	10	1	A ¹	0	0	0	0	1	b
14	27026	27027	10	2	A ¹	0	0	0	0	1	c
15	27055	27057	10	3	A ¹	0	0	0	0	1	d
16	27086	27083	10	3	A ¹	0	0	0	0	1	f
17	27112	27110	10	2	A ¹	0	0	0	0	1	g
18	27137	27135	8	0	A ²	0	0	0	0	2	b
19	27165	27161	10	1	A ²	0	0	0	0	2	c
20	27194	27191	8	2	A ²	0	0	0	0	2	d
21	27221	27217	12	1	A ²	0	0	0	0	2	f
22	27249	27244	12	0	A ²	0	0	0	0	2	g
23	27323	27325	11	1	A ³	0	0	0	0	3	d
24	27351	27351	16	2	A ³	0	0	0	0	3	f
25	27378	27378	14	1	A ³	0	0	0	0	3	g
26	27458	27459	20	0	A ⁴	0	0	0	0	4	f
27	27486	27485	10	1	A ⁴	0	0	0	0	4	f
28	27510	27512	12	0	A ⁴	0	0	0	0	4	g
29	27591	27594	10	2	A ₁	0	0	0	1	0	b
30	27622	27620	12	4	A ₁	0	0	0	1	0	c
31	27647	27651	10	6	A ₁	0	0	0	1	0	d
32	27659	27660	6	4	A ₁	0	0	0	1	0	e
33	27674	27677	12	2	A ₁	0	0	0	1	0	f
34	27702	27704	12	1	A ₁	0	0	0	1	0	g
35	27729	27729	12	0	A ₁	0	0	0	1	1	b
36	27757	27755	8	1	A ₁	0	0	0	1	1	c
37	27786	27785	16	3	A ₁	0	0	0	1	1	d
38	27815	27811	16	2	A ₁	0	0	0	1	1	f
39	27837	27838	12	1	A ₁	0	0	0	1	1	g
40	27890	27884	10	0	B ⁻³	1	1	1	0	0	d
41	27920	27919	18	1	A ₁ ²	0	0	0	1	2	d
42	27948	28945	8	0	A ₁ ²	0	0	0	1	2	f
43	27986	27983	6	0	B ⁻²	0	1	1	0	0	c
44	28012	28014	8	3	B ⁻²	0	1	1	0	0	d
45	28037	28040	8	1	B ⁻²	0	1	1	0	0	f
46	28074	28071	8	1	B ⁻¹	1	0	1	0	0	c
47	28102	28102	10	2	B ⁻¹	1	0	1	0	0	d
48	28128	28128	12	1	B ⁻¹	1	0	1	0	0	f
49	28144	28144	8	3	B	0	0	1	0	0	a
50	28176	28175	8	5	B	0	0	1	0	0	b
51	28201	28201	10	8	B	0	0	1	0	0	c
52	28232	28232	10	10	B	0	0	1	0	0	d
53	28244	28241	6	10	B	0	0	1	0	0	e
54	28258	28258	10	8	B	0	0	1	0	0	f
55	28286	28285	10	5	B	0	0	1	0	0	g

TABLEAU I (suite)

Première région

Compo- sante n°	$\frac{1}{\lambda}$ (vac.) bord u.v. cm ⁻¹		Lar- geur cm ⁻¹	Int	Bande	Nombres quant. de vibrat.					Désign. des compos.
	observé	calculé				ν_3^0	ν_4^0	ν_1'	ν_2'	ν_3'	
56	28309	28310	8	0	B ¹	0	0	1	0	1	b
57	28339	28336	10	1	B ¹	0	0	1	0	1	c
58	28365	28366	10	3	B ¹	0	0	1	0	1	d
59	28392	28392	10	3	B ¹	0	0	1	0	1	f
60	28422	28419	14	1	B ¹	0	0	1	0	1	g
61	28445	28444	10	0	B ²	0	0	1	0	2	b
62	28499	28500	14	1	B ²	0	0	1	0	2	d
63	28529	28526	13	1	B ²	0	0	1	0	2	f
64	28553	28553	10	0	B ²	0	0	1	0	2	g
65	28607	28603	8	00	B ³	0	0	1	0	3	c
66	28640	28634	12	0	B ³	0	0	1	0	3	d
67	28662	28660	10	1	B ³	0	0	1	0	3	f
68	28691	28687	10	00	B ³	0	0	1	0	3	g
69	28740	28737	10	00	B ⁴	0	0	1	0	4	c
70	28770	28768	10	0	B ⁴	0	0	1	0	4	d
71	28795	28794	12	0	B ⁴	0	0	1	0	4	f
72	28820	28821	10	00	B ⁴	0	0	1	0	4	g
73	28831	28830	8	0	B ₁ ⁻¹	1	0	1	1	0	d
74	28859	28856	10	0	B ₁ ⁻¹	1	0	1	1	0	f
75	28885	28883	10	00	B ₁ ⁻¹	1	0	1	1	0	g
76	28899	28903	10	2	B ₁	0	0	1	1	0	b
77	28932	28929	12	3	B ₁	0	0	1	1	0	c
78	28964	28960	15	7	B ₁	0	0	1	1	0	d
79	28971	28969	4	6	B ₁	0	0	1	1	0	e
80	28989	28986	10	3	B ₁	0	0	1	1	0	f
81	29017	29013	10	1	B ₁	0	0	1	1	0	g
82	29040	29038	10	0	B ₁ ¹	0	0	1	1	1	b
83	29063	29064	10	1	B ₁ ¹	0	0	1	1	1	c
84	29095	29094	10	4	B ₁ ¹	0	0	1	1	1	d
85	29118	29120	12	2	B ₁ ¹	0	0	1	1	1	f
86	29148	29147	10	0	B ₁ ¹	0	0	1	1	1	g
87	29162	29162	10	00	C ⁻³	1	1	2	0	0	c
88	29194	29193	12	0	C ⁻³	1	1	2	0	0	d
89	29218	29219	10	00	C ⁻³	1	1	2	0	0	f
90	29228	29228	8	0	B ₂ ¹	0	0	1	1	2	d
91	29253	29254	10	00	B ₂ ¹	0	0	1	1	2	f
92	29295	29292	8	3	C ⁻²	0	1	2	0	0	c
93	29321	29323	10	7	C ⁻²	0	1	2	0	0	d
94	29350	29349	10	6	C ⁻²	0	1	2	0	0	f
95	29410	29411	10	4	C ⁻¹	1	0	2	0	0	d
96	29439	29437	10	3	C ⁻¹	1	0	2	0	0	f
97	29455	29453	9	2	C	0	0	2	0	0	a
98	29488	29484	11	3	C	0	0	2	0	0	b
99	29513	29510	12	4	C	0	0	2	0	0	c
100	29540	29541	12	8	C	0	0	2	0	0	d
101	29555	29550	6	7	C	0	0	2	0	0	e
102	29570	29567	10	5	C	0	0	2	0	0	f
103	29598	29594	10	2	C	0	0	2	0	0	g
104	29622	29619	10	00	C ¹	0	0	2	0	1	b
105	29647	29645	10	0	C ¹	0	0	2	0	1	c
106	29678	29675	12	1	C ¹	0	0	2	0	1	d
107	29705	29701	10	1	C ¹	0	0	2	0	1	f
108	29733	29728	8	0	C ¹	0	0	2	0	1	g
109	29757	29753	8	00	C ²	0	0	2	0	2	b
110	29779	29779	10	0	C ²	0	0	2	0	2	c

TABLEAU I (suite)

Première région

Compo- sante n°	$\frac{1}{\lambda}$ (vac.) bord u.v. cm^{-1}		Lar- geur cm^{-1}	Int.	Bande	Nombres quant. de vibrat.					Désign. des compos.
	observé	calculé				ν_3^0	ν_3^0	ν_1'	ν_2'	ν_3'	
111	29808	29809	12°	1	C ²	0	0	2	0	2	d
112	29834	29835	10	0	C ²	0	0	2	0	2	f
113	29862	29862	10	00	C ²	0	0	2	0	2	g
114	29912	29912	8	00	C ³	0	0	2	0	3	c
115	29944	29943	12	0	C ³	0	0	2	0	3	d
116	29972	29969	10	0	C ³	0	0	2	0	3	f
117	29998	29996	8	00	C ³	0	0	2	0	3	g
118	30052	30046	14	00	C ⁴	0	0	2	0	4	c
119	30079	30077	16	0	C ⁴	0	0	2	0	4	d
120	30106	20103	12	00	C ⁴	0	0	2	0	4	f
121	30139	30139	14	3	C ₁ ⁻¹	1	0	2	1	0	d
122	30168	30165	10	1	C ₁ ⁻¹	1	0	2	1	0	f
123	30196	30192	12	0	C ₁ ⁻¹	1	0	2	1	0	g
124	30215	30212	12	2	C ₁ ⁻¹	0	0	2	1	0	b
125	30246	30238	12	4	C ₁ ⁻¹	0	0	2	1	0	c
126	30269	30269	12	6	C ₁ ⁻¹	0	0	2	1	0	d
127	30283	30278	9	5	C ₁ ⁻¹	0	0	2	1	0	e
128	30290	30295	10	4	C ₁ ⁻¹	0	0	2	1	0	f
129	30328	30322	12	3	C ₁ ⁻¹	0	0	2	1	0	g
130	30347	30347	10	0	C ₁ ⁻¹	0	0	2	1	1	b
131	30372	30373	8	1	C ₁ ⁻¹	0	0	2	1	1	c
132	30405	30403	20	3	C ₁ ⁻¹	0	0	2	1	1	d
133	30432	30429	12	1	C ₁ ⁻¹	0	0	2	1	1	f
134	30460	30456	12	0	C ₁ ⁻¹	0	0	2	1	1	g
135	30500	30502	20	3	D ⁻³	1	1	3	0	0	d
136	30527	30528	10	1	D ⁻³	1	1	3	0	0	f
137	30539	30537	8	1	C ₂ ⁻¹	0	0	2	1	2	d
138	30602	30601	12	3	D ⁻²	0	1	3	0	0	c
139	30635	30632	12	7	D ⁻²	0	1	3	0	0	d
140	30658	30658	12	5	D ⁻²	0	1	3	0	0	f
141	30724	30720	16	5	D ⁻¹	1	0	3	0	0	d
142	30748	30746	18	5	D ⁻¹	1	0	3	0	0	f
143	30767	30766	10	1	D ^{-2,1}	1	0	3	0	1	d
144	30822	30819	30	4	D	0	0	3	0	0	c
145	30850	30850	20	6	D	0	0	3	0	0	d
146	30879	30876	12	4	D	0	0	3	0	0	f
147	30915	30903	26	2	D	0	0	3	0	0	g
148	30957	30953	14	0	D ¹	0	0	3	0	1	c
149	30985	30984	18	1	D ¹	0	0	3	0	1	d
150	31015	31010	22	0	D ¹	0	0	3	0	1	f
151	31038	31037	15	00	D ¹	0	0	3	0	1	g
152	31087	31087	17	0	D ²	0	0	3	0	2	c
153	31120	31118	25	1	D ²	0	0	3	0	2	d
154	31144	31144	20	1	D ²	0	0	3	0	2	f
155	31179	31171	20	0	D ²	0	0	3	0	2	g
156	31263	31256	58	2	D ⁻³	1	1	3	1	0	—
157	31388	31386	58	2	D ₁ ⁻²	0	1	3	1	0	—
158	31510	31501	94	2	D ₁ ⁻¹	1	0	3	1	0	—
159	31610	31604	68	4	D ₁	0	0	3	1	0	—

2° Deuxième région. — La deuxième région du spectre d'absorption de la benzaldéhyde s'étend de 2963,0 Å (33.740 cm^{-1}) à 2599,2 Å (38461 cm^{-1}). La figure 4 donne le schéma de cette région.

Elle comprend 51 bandes dégradées vers le visible et dont les bords sont

assez nets. Ces bandes ne présentent plus la structure comme celles de la première région. L'absorption est ici plus forte que dans la première région. On peut décomposer le spectre en quatre séries. Les quatre bandes les plus intenses

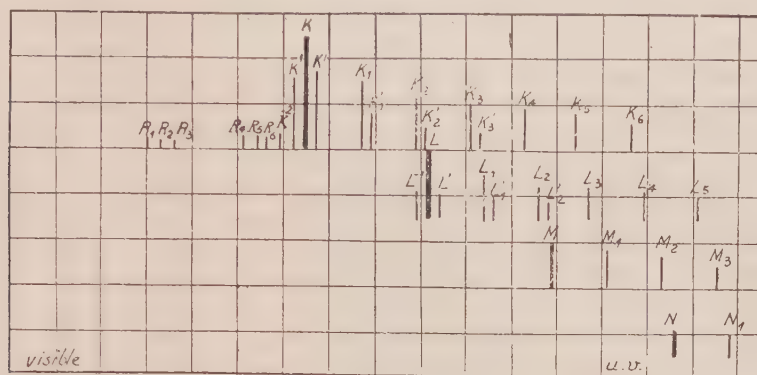


Fig. 4.

sont disposées à des intervalles de 950 cm^{-1} . Nous les désignerons par K, L, M, N. Leur intensité, ainsi que leur netteté, vont en diminuant de K à N ; la bande L se trouve déjà dans la zone de prédissociation. Chacune de ces quatre bandes forme le début d'une suite de bandes un peu plus faibles. Dans ces suites que nous désignerons par K, K_1 , K_2 , K_3 ... L, L_1 , L_2 ..., etc. ; les bandes se distribuent à une distance de 400 cm^{-1} .

Pour une concentration de vapeur de 1 milligramme par litre et sous une épaisseur de 1 mètre, on n'obtient que les bandes K, L, M, N et les bandes les plus fortes des séries K_1 , K_2 , K_3 ... L_1 , L_2 , L_3 ... Si l'on élève la concentration de vapeur à 1,5 mgr. par litre, de nouvelles bandes apparaissent dans la même région. Elles forment des séries K^{-1} , L^{-1} décalées vers le visible de 130 cm^{-1} par rapport aux bandes K, L ; la bande K^{-1} est assez intense, tandis que la bande suivante L^{-1} est faible. A cette concentration, on observe aussi la bande K^{-2} décalée de 218 cm^{-1} vers le visible par rapport à K^{-1} . Les fréquences de 130 et 218 cm^{-1} sont les mêmes que dans la première région du spectre d'absorption. On peut donc les considérer comme des fréquences de vibration fondamentales de l'état électronique normal de la molécule.

A la concentration de 2,1 mgr. par litre apparaissent les séries de bandes K' , K'_1 , K'_2 , K'_3 ..., L' , L'_1 , L'_2 ... qui sont décalées vers l'ultra-violet de 70 cm^{-1} à partir des bandes K, K_1 , K_2 ... L, L_1 , L_2 ... Les bandes K' sont plus intenses que les bandes L' . Si l'on élève la concentration de vapeur jusqu'à 7 milligrammes par litre, l'absorption totale cache les bandes de la deuxième région depuis l'ultra-violet jusqu'à K'_2 ; mais on obtient de nouvelles bandes R_4 , R_5 , R_6 qui se trouvent plus près du visible que K. A la concentration de 9 milligrammes par litre, ces bandes sont également recouvertes par l'absorption totale et on obtient des bandes R_1 , R_2 , R_3 vers le visible. Les bandes R_1 à R_6 ont entre elles et par

rapport à la bande K, des écarts de fréquence qui concordent assez bien avec les fréquences Raman de la benzaldéhyde.

Le tableau II donne la liste des bandes de la deuxième région du spectre

TABLEAU II. — Deuxième région

Bande n°	$\frac{1}{\lambda}$ (vac.) bord u. v. cm^{-1}		Lar- geur cm^{-1}	Int.	Nombres quant. de vibration								Désign.
	observé	calculé			ν_3^0	ν_5^0	ν_6^0	ν_3''	ν_5''	ν_6''	$n^{(*)}$		
160	33990	33977	60	60									R ₁
161	34080	34055	43	00									R ₂
162	34199	34195	50	00									R ₃
163	34644	34625	40	0									R ₄
164	34764	34755	64	0									R ₅
165	34840	34823	31	0									R ₆
166	34922	34980	65	1	0	1	0	0	0	0	0		K ⁻²
167	35041	—	9	0	—	—	—	—	—	—	—		—
168	35081	35068	29	3	0	0	0	0	0	0	0		K ⁻¹
169	35099	—	7	1	—	—	—	—	—	—	—		—
170	35115	—	8	1	—	—	—	—	—	—	—		—
171	35198	35198	40	10	0	0	0	0	0	0	0	0	K
172	35274	35268	16	3	0	0	0	0	0	0	0	1	K'
172 _a	35324	35320	13	1	0	0	0	0	0	0	0	2	K''
172 _b	35349	35354	13	1	0	0	0	0	0	0	0	3	K'''
173	35387	35381	20	1	0	1	0	0	0	1	0	0	K ₁ ⁻²
174	35483	35469	24	2	1	0	0	0	0	1	0		K ₁ ⁻¹
175	35550	—	8	1	—	—	—	—	—	—	—		—
176	35602	35599	22	7	0	0	0	0	0	1	0		K ₁
177	35674	35669	12	2	0	0	0	0	0	1	1		K ₁ '
178	35742	—	22	1	—	—	—	—	—	—	—		—
179	35788	35782	12	1	0	1	0	0	0	2	0		K ⁻²
180	35884	35870	23	2	1	0	0	0	0	2	0		K ⁻¹
181	36007	36000	27	7	0	0	0	0	0	2	0		K ₂
182	36032	36022	30	3	0	1	0	0	1	0	0		L ⁻¹
183	36076	36070	19	2	0	0	0	0	0	2	1		K ₂ '
184	36151	36152	23	9	0	0	0	0	1	0	0		L
185	36220	36222	17	2	0	0	0	0	1	0	1		L'
186	36285	36271	19	3	1	0	0	0	0	3	0		K ⁻¹
187	36351	—	25	2	—	—	—	—	—	—	—		—
188	36409	36401	29	6	0	0	0	0	0	3	0		K
189	36480	36471	29	2	0	0	0	0	0	3	1		K'
190	36564	36553	25	7	0	0	0	0	1	1	0		L ₁
191	36625	36623	16	2	0	0	0	0	1	1	1		L ₂
192	36679	36672	18	3	1	0	0	0	0	4	0		K ⁻¹
193	36750	—	20	2	—	—	—	—	—	—	—		—
194	36808	36802	20	3	0	0	0	0	0	4	0		K
195	36880	36872	20	1	0	0	0	0	0	4	1		K'
196	36963	36954	33	6	0	0	0	0	1	2	0		L
197	37026	37024	18	1	0	0	0	0	1	2	1		L'
198	37109	37105	47	5	0	0	0	0	2	0	0		M
199	37203	37203	20	3	0	0	0	0	0	5	0		K ₃
200	37360	37355	30	4	0	0	0	0	1	3	0		L
201	37433	37425	16	1	0	0	0	0	1	3	1		L'
202	37516	37507	42	2	0	0	0	0	2	1	0		M ₁
203	37604	37604	38	2	0	0	0	0	0	6	0		K ₁
204	37762	37756	30	2	0	0	0	0	1	4	0		L
205	37917	37908	60	2	0	0	0	0	2	2	0		M
206	38060	38060	58	2	0	0	0	0	3	0	0		N
207	38160	38157	73	1	0	0	0	0	1	5	0		L ₃
208	38319	38309	69	1	0	0	0	0	2	3	0		M ₃
209	38461	38461	39	1	0	0	0	0	3	1	0		N ₁

(*) Voir page 30.

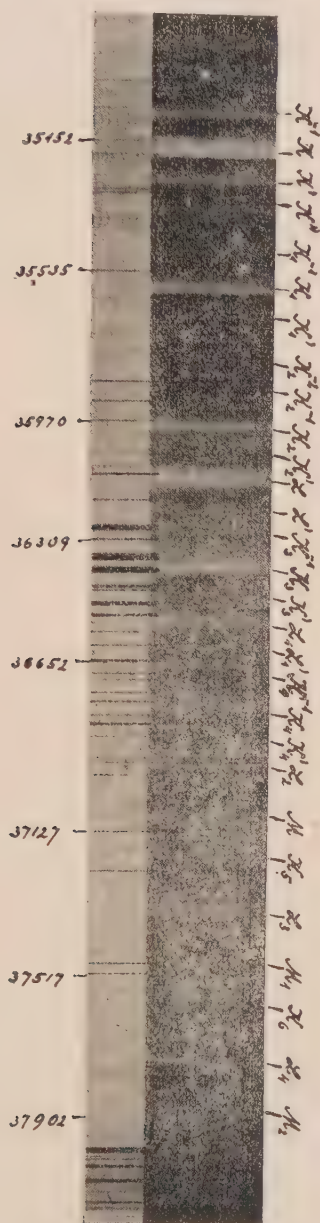


PLANCHE III.

d'absorption. Les bandes sont désignées de la même manière que sur la figure 4. La planche III donne la reproduction de la deuxième région pour une concentration de 1,3 mgr. par litre pour $d = 1$ mètre.

3° *Troisième région.* — La troisième région du spectre d'absorption de la benzaldéhyde est située entre $2\,428,0\text{ \AA}$ ($41\,174\text{ cm}^{-1}$) et $2\,348,9\text{ \AA}$ ($42\,559\text{ cm}^{-1}$). Elle comprend 6 bandes très floues dégradées d'une façon égale des deux côtés. La figure 5 reproduit le schéma de cette région dont les données sont représentées au tableau III.

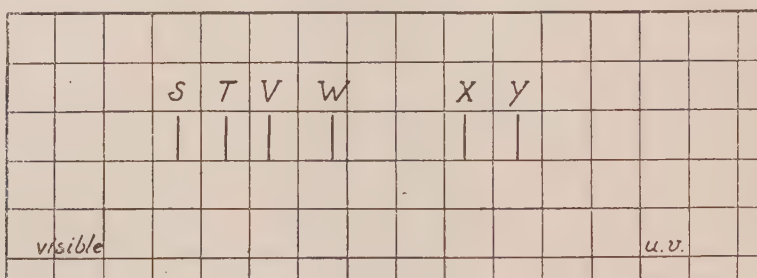


Fig. 5.

TABLEAU III
Troisième région.

Bande n°	$\frac{1}{\lambda}$ (vac.), cm^{-1} bord u.v.	Largeur cm^{-1}	Int.	Dés.
210	41174	90	0	S
211	41378	80	1	T
212	41585	80	3	V
213	41793	90	2	W
214	42342	60	1	X
215	42559	90	1	Y

On obtient ces bandes à la concentration de 0,05 mgr. par litre et sous une épaisseur de 1 mètre.

A l'extrémité ultra-violette de la troisième région s'étend une zone d'absorption continue. L'intensité de la troisième région est plus grande que celle des deux premières.

4° *Intensité des bandes d'absorption des trois régions.* — L'intensité relative de l'absorption dans les trois régions que nous venons de décrire ne peut être mesurée sur le spectre de vapeur qu'approximativement. Aussi donnons-nous ici les valeurs du coefficient d'absorption moléculaire ε pour la benzaldéhyde en solution dans l'hexane qui ont été déterminées par la méthode de V. HENRI.

Les valeurs maximales de ε sont respectivement pour les trois régions 28, 1 220, et 25 000 ; nous pouvons admettre que ces chiffres représentent également les intensités relatives dans le spectre de vapeur ; une confirmation de cette hypothèse semble être apportée par le fait que les concentrations minimales $C_{\min.}$, pour lesquelles les bandes principales de chacune des trois régions sont encore visibles, sont respectivement de 40, 1 et 0,05 mgr. par litre.

Le rapport des valeurs de $\varepsilon_{\max.}$ est 28 : 1220 : 25.000.

Le rapport des valeurs de $\frac{1}{C_{\min.}}$ est 31 : 1220 : 24.400.

CHAPITRE II

ANALYSE DU SPECTRE D'ABSORPTION DE LA VAPEUR DE BENZALDEHYDE

1° **Structure de la première région.** — Le spectre de la vapeur de benzaldéhyde est un spectre de vibration. Les moment d'inertie de la molécule sont tellement élevés que le spectre de rotation n'apparaît pas. Les bandes fines sont assez étroites, ont des bords flous, estompés des deux côtés. Cet aspect peut être dû dans le cas de molécules polyatomiques à la possibilité de variation inverse des trois moments d'inertie, par activation de la molécule ; il est possible que, pour la molécule activée, un des moments d'inertie augmente, tandis que les deux autres diminuent, il en résulte une dégradation de la bande du côté ultra-violet et du côté visible.

On doit donc analyser la distribution des bandes de vibration de la molécule. La première région correspond au premier état d'activation électronique de la molécule.

Les bandes ont ici un aspect particulier, elles sont formées de plusieurs composantes ou bandes fines distantes en moyenne de 30 cm^{-1} , il y a en général six composantes et les intensités se distribuent d'une façon analogue dans les différentes bandes. Dans la bande A, c'est la composante *d* qui est la plus intense et les intensités des autres bandes fines vont en diminuant des deux côtés ainsi qu'on le voit nettement sur la photographie I.

A partir de cette composante *d* (n° 9 du tableau I), on trouve à la distance de multiples de 1309 cm^{-1} la composante n° 52 de la bande B, n° 100 de C et n° 145 de D. Il en est de même pour les autres composantes. Le tableau IV contient les différentes valeurs.

TABLEAU IV

A n°	$\Delta\nu$	B n°	$\Delta\nu$	C n°	$\Delta\nu$	D n°
6	1312	49	1311	97	—	—
7	1310	50	1312	98	—	—
8	1309	51	1312	99	1309	144
9	1309	52	1309	100	1310	145
10	1311	53	1311	101	—	—
11	1309	54	1312	102	1309	146
12	1310	55	1312	103	1317	147

On voit ainsi que la fréquence $1\,309\text{ cm}^{-1}$ apparaît dans le spectre de la première région. On trouve ainsi pour ces bandes la distribution $\nu = \nu_i + \nu'_1$. $1\,309$ où $\nu'_1 = 0, 1, 2, 3$ et ν_i sont les fréquences des composantes nos 6 à 12 de la bande A.

On se demande à quel état de la molécule on doit attribuer la fréquence $1\,309\text{ cm}^{-1}$. Cette fréquence de vibration apparaît dans les quatre séries sans anharmonicité. On pourrait se demander si elle n'appartient pas à la molécule normale. Cette possibilité doit être exclue; en effet, le fait que l'on trouve quatre bandes avec $\Delta\nu = 1\,309$ avec des intensités relatives égale à 9, 10, 8, 6 montre qu'il ne peut pas s'agir de distributions pour la molécule normale. D'après la loi de BOLTZMANN, on a pour les nombres relatifs des molécules aux différents niveaux ν'_1 la relation

$$\frac{N_{\nu'_1}}{N_0} = e^{-\frac{\nu'_1 \cdot 1\,309 \cdot hc}{kT}},$$

d'où à la température de 90°C . pour $\nu'_1 = 0, 1, 2, 3$ on trouve les rapports 100 000 : 500 : 2,5 : 0,013, tel devrait être le rapport des intensités des bandes D, C, B, A s'il s'agissait de la molécule à l'état électronique normal.

La fréquence $\omega'_1 = 1\,309$ doit donc être attribuée à la molécule à son premier état d'activation électronique. Il est difficile de dire quelle est la fréquence correspondante de la molécule normale. Cette question pourrait être étudiée en examinant le spectre à une température élevée, mais cette méthode ne peut pas être appliquée puisqu'à température élevée, les bandes deviennent très floues et on obtient une absorption continue. Quant à la comparaison avec le spectre Raman et le spectre infra-rouge, elle sera faite dans un chapitre spécial.

Une deuxième période qui apparaît dans la première région du spectre est égale à $\omega'_2 = 728\text{ cm}^{-1}$. C'est celle qui correspond aux bandes A_1, B_1, C_1, D_1 décalées vers l'ultra-violet à partir des bandes A, B, D, D.

Cette deuxième fréquence pourrait peut-être apparaître deux fois, ce qui donnerait une bande décalée de B ou C de 147 cm^{-1} ($2 \times 728 - 1\,309 = 147$), mais à cet endroit, on trouve dans le spectre des bandes assez floues des séries avec $\omega'_3 = 134$, de sorte que cette bande serait superposée.

TABLEAU V

A n°	$\Delta\nu$	A ₁ n°	B n°	$\Delta\nu$	B ₁ n°	C n°	$\Delta\nu$	C ₁ n°	D n°	$\Delta\nu$	D ₁ n°
7	725	29	50	723	76	98	727	124	147	720	159
8	730	30	51	731	77	99	733	125			
9	724	31	52	732	78	100	729	126			
10	727	32	53	727	79	101	728	127			
11	725	33	54	731	80	102	720	128			
12	726	34	55	731	81	103	730	129			

On ne trouve pas de bande située du côté rouge avec un décalage de 728 par rapport aux bandes A, B, C, D, on peut en conclure que cette fréquence n'appartient pas à la molécule normale ; elle serait donc une fréquence de vibration de la molécule au premier état d'activation électronique.

Le tableau V contient la liste des bandes présentant la périodicité de 728 cm^{-1} .

Une troisième fréquence de vibration apparaissant pour une série de bandes distribuées du côté ultra-violet par rapport aux bandes A, A_1 , B, B_1 , etc., est égale à $\omega'_3 = 134 \text{ cm}^{-1}$. On trouve pour cette fréquence jusqu'à quatre termes successifs tels que A^1 , A^2 , A^3 , A^4 avec le même intervalle 134. Le tableau VI donne la liste de ces bandes.

TABLEAU VI

A n°	$\Delta\nu$	A ¹ n°	$\Delta\nu$	A ² n°	$\Delta\nu$	A ³ n°	$\Delta\nu$	A ⁴ n°	B n°	$\Delta\nu$	B ¹ n°	$\Delta\nu$	B ² n°	$\Delta\nu$	B ³ n°	$\Delta\nu$	B ⁴ n°
7	133	13	138	18	—	—	—	—	50	133	56	136	61	—	—	—	—
8	134	14	139	19	—	—	—	—	51	138	57	—	—	—	65	133	69
9	132	15	139	20	129	23	135	26	52	133	58	134	62	141	66	130	70
11	137	16	135	21	130	24	135	27	54	134	59	137	63	133	67	133	71
12	136	17	137	22	129	25	132	28	55	136	60	131	64	138	68	129	72

C	$\Delta\nu$	C ¹	$\Delta\nu$	C ²	$\Delta\nu$	C ³	$\Delta\nu$	C ⁴	D	$\Delta\nu$	D ¹	$\Delta\nu$	D ²
98	134	104	135	109	—	—	—	—	144	135	148	130	152
99	134	105	132	110	134	114	140	118	145	135	149	135	153
100	138	106	130	111	136	115	135	119	146	136	150	129	154
102	135	107	129	112	138	116	134	120	147	123	151	141	155
103	135	108	129	113	136	117	—	—					

A ₁	$\Delta\nu$	A ₁ ¹	$\Delta\nu$	A ₁ ²	B ₁	$\Delta\nu$	B ₁ ¹	$\Delta\nu$	B ₁ ²	C ₁	$\Delta\nu$	C ₁ ¹	$\Delta\nu$	C ₁ ²
29	138	35	—	—	76	141	82	—	—	124	132	130	—	—
30	134	36	—	—	77	131	83	—	—	125	126	131	—	—
31	139	37	134	41	78	131	84	133	90	126	136	132	134	137
33	141	38	—	—	80	129	85	135	91	128	142	133	—	—
34	135	39	—	—	81	131	86	—	—	129	132	134	—	—

Le fait que ces bandes sont distribuées du côté ultra-violet à partir des bandes A, A_1 , etc., indique que la fréquence $\omega'_3 = 134 \text{ cm}^{-1}$ appartient également à la molécule activée électroniquement et non à la molécule normale.

En ce qui concerne les fréquences de vibration de la molécule normale, il n'y en a que deux qui apparaissent dans le spectre d'absorption de cette région, ce sont les fréquences $\omega_3 = 130 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega_4 = 218 \text{ cm}^{-1}$. On trouve en effet, du côté des grandes longueurs d'onde des bandes décalées de 130, 218, et $130 + 218 = 348 \text{ cm}^{-1}$. Le tableau suivant donne la liste de ces bandes.

Il est remarquable que l'intensité de ces séries augmente fortement de A^{-1} , A^{-2} à D^{-1} , D^{-2} , D^{-3} (Voir les planches I et II). On peut en conclure que la probabilité de passage aux différents états de vibration de la molécule excitée dépende sensiblement de la vibration dans l'état initial. Ce phénomène concorde bien avec le principe de FRANK appliqué aux molécules poliatomiques.

TABLEAU VII

A n°		$\Delta\nu$ A — A^{-1}		A^{-1} n°		$\Delta\nu$ A — A^{-2}		A^{-2} n°	
8		126		4		214		1	
9		125		5		215		2	
11		125		5		219		3	

B n°	$\Delta\nu$ B — B^{-1}	B^{-1} n°	$\Delta\nu$ B — B^{-2}	B^{-2} n°	$\Delta\nu$ B — B^{-3}	B^{-3} n°	B_1 n°	$\Delta\nu$ B_1 — B_1^{-1}	B_1^{-1} n°
51	127	46	215	43	—	—	78	133	73
52	130	47	220	44	342	40	80	130	74
54	130	48	221	45	—	—	81	132	75

C n°	$\Delta\nu$ C — C^{-1}	C^{-1} n°	$\Delta\nu$ C — C^{-2}	C^{-2} n°	$\Delta\nu$ C — C^{-3}	C^{-3} n°	C_1 n°	$\Delta\nu$ C_1 — C_1^{-1}	C_1^{-1} n°
99	—	—	218	92	351	87	12	130	121
100	130	95	219	93	346	98	128	122	122
102	131	96	330	94	352	89	129	132	123

D n°	$\Delta\nu$ D — D^{-1}	D^{-1} n°	$\Delta\nu$ D — D^{-2}	D^{-2} n°	$\Delta\nu$ D — D^{-3}	D^{-3} n°	D_1 n°	$\Delta\nu$ D_1 — D_1^{-1}	D_1^{-1} n°	$\Delta\nu$ D_1 — D_1^{-2}	D_1^{-2} n°	$\Delta\nu$ D_1 — D_1^{-3}	D_1^{-3} n°
144	—	—	220	138	—	—	159	100	158	222	157	347	156
145	126	141	215	139	350	135							
146	131	142	221	140	352	136							

En résumé : les bandes de la première région peuvent toutes être représentées par la relation suivante (en cm^{-1}) :

$$\nu = \nu_i + \nu_1' \cdot 1309 + \nu_2' \cdot 728 + \nu_3' \cdot 134 - \nu_3^0 \cdot 130 - \nu_4^0 \cdot 218,$$

où $\nu_i = 26\,832, 26\,866, 26\,892, 26\,923, 26\,932, 26\,949, 26\,976$

$$\nu_1' = 0, 1, 2, 3 \quad \nu_2' = 0, 1 \quad \nu_3' = 0, 1, 2, 3, 4$$

$$\nu_3^0 = 0, 1 \quad \nu_4^0 = 0, 1.$$

Signalons encore que les nombres quantiques de vibration que nous avons donnés ne donnent pas la numérotation absolue des états quantiques. Les nombre quantiques de vibrations qui sont combinés à $\omega_1' = 1309 \text{ cm}^{-1}$ sont bien des nombres absolus, mais la valeur de ν_1' dans ces termes n'est déterminée qu'à une constante additive près.

Il n'a encore jamais été possible jusqu'ici de déduire des spectres de bandes électroniques des molécules polyatomiques une numérotation absolue des états quantiques de vibration. Pour les molécules biatomiques, l'étude de l'effet d'isotopie de vibration a dans quelques cas permis de déterminer l'état quantique de vibration le plus bas et de numéroter ainsi les bandes d'une façon absolue. Par cette voie, la preuve expérimentale a été fournie que les molécules biatomiques ont à leur niveau de vibration le plus bas un demi-quantum d'énergie de vibration « énergie du zéro absolu » qui ne peut plus leur être enlevée. En ce qui concerne les molécules polyatomiques, on peut admettre que l'énergie du zéro se compose d'un demi-quantum de chacune des vibrations fondamentales de la molécule.

Nous arrivons maintenant à la discussion de la structure des bandes de la première région. Les bandes A sont formées de composantes *a*, *b*, *c*, *d*..., qui sont distribuées d'après le schéma suivant (fig. 6).

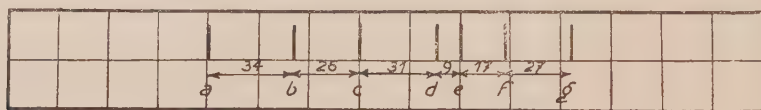


Fig. 6.

La distribution de ces composantes se répète d'une façon plus ou moins complète pour toutes les bandes, ainsi que le montre le tableau VIII.

TABLEAU VIII

A	Δv	B	Δv	C	Δv	D
<i>a</i>				<i>a</i>		—
<i>b</i>	34	<i>b</i>	—	<i>b</i>	33	—
<i>c</i>	26	<i>c</i>	25	<i>c</i>	25	—
<i>d</i>	31	<i>d</i>	31	<i>d</i>	27	<i>c</i> 28
<i>e</i>	9	<i>e</i>	12	<i>e</i>	15	<i>d</i>
<i>f</i>	17	<i>f</i>	14	<i>f</i>	15	—
<i>g</i>	27	<i>g</i>	28	<i>g</i>	28	<i>f</i> 29
						<i>g</i> 36
A_1	Δv	B_1	Δv	C_1	Δv	D_1
—		—		—		Diffus.
<i>b</i>	31	<i>b</i>	33	<i>b</i>	31	Pas de structure.
<i>c</i>	25	<i>c</i>	32	<i>c</i>	23	
<i>d</i>	12	<i>d</i>	7	<i>d</i>	14	
<i>e</i>	15	<i>e</i>	18	<i>e</i>	7	
<i>f</i>	28	<i>f</i>	28	<i>f</i>	38	
<i>g</i>		<i>g</i>		<i>g</i>		

Il en est de même pour les bandes A^1, B^1, C^1, D^1 ; A^2, B^2, C^2, D^2 ; A^3, B^3, C^3 ; A^4, B^4, C^4 ; A_1^1, B_1^1, C_1^1 ; A_1^2, B_1^2, C_1^2 ; $A^{-1}, B^{-1}, C^{-1}, D^{-1}$; B_1^{-1}, C_1^{-1} ; $A^{-2}, B^{-2}, C^{-2}, D^{-2}$; B^{-3}, C^{-3}, D^{-3} . Dans certaines de ces bandes, on ne trouve pas les sept composantes, mais un nombre plus faible.

Ces composantes qui n'apparaissent que dans la première région peuvent être considérées comme formant des multiplets des différentes bandes.

On doit supposer que ces multiplets appartiennent aux termes du premier état d'activation électronique. Pour l'interprétation de ces multiplets étroits, quelques possibilités se présentent :

a) La molécule de benzaldéhyde représente un système de 14 atomes en vibration, elle a donc $3 \times 14 - 6 = 36$ degrés de liberté du mouvement vibratoire. On peut admettre en première approximation que les atomes vibrent comme si chacun d'eux n'était lié à sa position d'équilibre que par des forces centrales. Le mouvement des atomes se présenterait alors comme une superposition d'oscillations purement sinusoïdales dont l'énergie est quantifiée (vibrations fondamentales). Des systèmes aussi compliqués que celui de la benzaldéhyde sont toujours dégénérés, c'est-à-dire que le nombre de leurs vibrations fondamentales est inférieur à celui de leurs degrés de liberté de vibration. Cette dégénérescence est en rapport étroit avec les propriétés de symétrie de la molécule. L'hypothèse d'une liaison des atomes à leur position d'équilibre par des forces centrales seules ne correspond qu'à un cas limite (amplitudes infiniment petites). En réalité, des perturbations du mouvement vibratoire interviennent et les termes de vibration calculés à partir des données spectroscopiques peuvent ne pas représenter exactement des multiples et des sommes de fréquences fondamentales. Lorsqu'une des propriétés de symétrie de la molécule n'est réalisée qu'imparfaitement, plusieurs fréquences, peu différentes les unes des autres, peuvent apparaître à la place d'une fréquence fondamentale dégénérée. Les termes optiques de ces fréquences et leur combinaisons avec ceux d'autres fréquences fondamentales de la molécule donnent naissance à des multiplets étroits.

b) Par l'échange d'électrons entre les atomes de carbone de l'anneau benzénique, un terme électronique peut être décomposé en un multiplet. Cette décomposition a lieu alors pour tous les termes de vibration de l'état électronique considéré. Les multiplets seraient ainsi une sorte d'effet de résonance électronique.

D'une façon générale, on ne peut pas encore donner de théorie de l'origine des multiplets dans les spectres de molécules polyatomiques. Cette théorie n'a pu être développée que dans le cas de molécules diatomiques et seulement quelques essais ont été faits pour des molécules triatomiques.

RAPPORTS D'INTENSITÉ DANS LA PREMIÈRE RÉGION

Dans la série des bandes A, B, C, D, l'intensité va en augmentant à partir de A vers l'ultra-violet, comme le montre le microphotogramme (fig. 3). Mais ce n'est pas la différence entre l'intensité des bandes et celle du fond continu qui croît de A à D. On peut constater, en effet, que, dans le domaine de chaque bande apparaît un éclaircissement du fond continu. Cet éclaircissement est d'autant plus intense que la bande est située plus loin dans l'ultra-violet, et les bandes ressortent d'autant moins sur le fond d'absorption continue. A partir du

groupe D_1^{-3} , on ne peut plus constater que des limites floues de cet éclaircissement.

On voit, en outre, sur le microphotogramme qu'une absorption continue commence avec une intensité faible au groupe A_1 , pour augmenter régulièrement vers l'ultra-violet. Elle s'étend jusqu'à $31\,940\text{ cm}^{-1}$, donc au delà de la première région, et a son maximum à environ $30\,660\text{ cm}^{-1}$.

La courbe photométrique enregistre ainsi la superposition de trois sortes d'absorptions qui se présentent dans la première région :

- a) les bandes d'absorption elles-mêmes ;
- b) l'éclaircissement du fond continu dans le domaine de chaque bande ;
- c) l'absorption continue.

2° **Structure de la deuxième région du spectre d'absorption.** — Nous avons déjà remarqué que la structure de cette région est caractérisée par les deux périodes 954 cm^{-1} et 400 cm^{-1} . Cette région apparaît pour une concentration environ 40 fois plus faible que la première région. Les intensités portées dans les tableaux sont seulement des valeurs relatives.

Les trois bandes K, K', K⁻¹, forment le point de départ des séries dont la période est 954 cm^{-1} . Ces séries sont représentées au tableau suivant :

TABLEAU IX

Bande		Int.	λ (int.) Å	$\frac{1}{\lambda}$ (vac.) cm^{-1}	$\Delta \frac{1}{\lambda}$ cm^{-1}	Bande		Int.	λ (int.) Å	$\frac{1}{\lambda}$ (vac.) cm^{-1}	$\Delta \frac{1}{\lambda}$ cm^{-1}
Dés.	n°					Dés.	n°				
K	171	10	2840,2	35198		K'	172	3	2834,1	35274	
L	184	9	2765,4	36151	953	L'	185	2	2760,1	36220	946
M	198	5	2694,0	37109	958						
N	206	0	2626,6	38060	951	K ⁻¹	168	3	2850,5	35081	
						L ⁻¹	182	3	2774,5	36032	951

La précision des mesures pour les bandes situées au delà de la bande L est faible, par suite de leur manque de netteté. Aussi, n'est-il pas possible d'établir avec rigueur si la différence des nombres d'ondes 954 cm^{-1} se répète bien exactement.

Nous admettons que

$$\omega_g'' = 954\text{ cm}^{-1},$$

est une fréquence de vibration correspondant au deuxième état d'activation électronique. Pour justifier ceci, il suffirait de répéter le raisonnement que nous avons déjà fait lors de l'interprétation de la période $\omega_1' = 1\,309\text{ cm}^{-1}$.

Le nombre de séries avec la période 400 cm^{-1} est assez grand. Elles sont représentées au tableau suivant :

TABLEAU X

Bande		Int.	$\frac{1}{\lambda}$ (vac.) cm ⁻¹	$\Delta \frac{1}{\lambda}$ cm ⁻¹	Bande		Int.	$\frac{1}{\lambda}$ (vac.) cm ⁻¹	$\Delta \frac{1}{\lambda}$ cm ⁻¹
Dés.	n°				Dés.	n°			
K	171	10	35198		K'	172	3	35274	
K ₁	176	7	35602	404	K' ₁	177	2	35674	400
K ₂	181	7	36007	405	K' ₂	183	2	36076	402
K ₃	188	6	36409	402	K' ₃	189	2	36480	404
K ₄	194	3	36808	399	K' ₄	195	1	36880	400
K ₅	199	3	37203	395					
K ₆	203	2	37604	401	L'	185	2	36220	
					L' ₁	191	2	36625	405
L	184	9	36151		L' ₂	197	1	37026	401
L ₁	190	7	36564	413	L' ₃	201	1	37433	407
L ₂	196	6	36963	399					
L ₃	200	4	37360	397	K ⁻¹	168	3	35081	
L ₄	204	2	37762	402	K ₁ ⁻¹	174	2	35483	402
L ₅	207	1	38160	398	K ₂ ⁻¹	180	2	35884	401 ^a
					K ₃ ⁻¹	186	3	36285	401
M	198	5	37109		K ₄ ⁻¹	192	2	36679	394
M ₁	202	2	37516	407					
M ₂	205	2	37917	401	K ⁻²	166	1	34992	
M ₃	208	1	38319	402	K ₁ ⁻²	173	1	35387	395
					K ₂ ⁻²	179	1	35788	401
N	206	2	38060						
N ₁	209	1	38461	401					

Ces séries partent de quelques-unes des bandes des séries ω''_5 et s'étendent vers l'ultra-violet. On en déduit que

$$\omega_6'' = 401 \text{ cm}^{-1},$$

est une fréquence de vibration du deuxième état d'activation électronique.

Les séries avec la période ω''_6 qui ont pour origine les bandes K et L se composent de 6 membres. Ce sont les séries les plus longues du spectre d'absorption ultra-violet de la benzaldéhyde.

Signalons ici qu'on ne peut déterminer à partir de la dégradation des bandes K, L vers le visible, si ω_6^0 doit être cherché parmi les fréquences Raman supérieures à ω_6'' . Il n'est, en effet, pas possible de déduire avec certitude de la dégradation des bandes électroniques des molécules polyatomiques, si l'une des fréquences fondamentales de vibration de la molécule est plus petite à l'état d'activation électronique qu'à l'état normal. Il se peut même qu'à la suite de l'activation électronique certaines fréquences fondamentales deviennent plus grandes et d'autres plus petites. Rappelons que la dégradation des bandes résulte des changements que subissent les trois moments principaux d'inertie de la molécule, lors de son passage à un nouvel état électronique. Mais les relations qui lient à ces moments les fréquences de vibration ne sont pas du tout simples.

Ces deux périodes 954 et 401 cm⁻¹ ne suffisent pas pour représenter toutes les bandes de la deuxième région ; il existe une série de bandes qui sont décalées vers l'ultra-violet en moyenne de 70 cm⁻¹, à partir des bandes des séries K et L.

Il est impossible de dire si la fréquence 70 cm^{-1} correspond à une fréquence de vibration ou bien si elle est une multiplicité de l'état électronique de la molécule, comme cela se rencontre dans tous les dérivés du benzène. C'est pour cette raison que j'ai désigné par n au lieu de ν le nombre quantique correspondant à cette fréquence. Le tableau XI donne la position des bandes de cette série.

TABLEAU XI

Bande		Bande		Int.	$\frac{1}{\lambda}$ (vac.) cm^{-1}	$\Delta \frac{1}{\lambda}$ cm^{-1}	Bande		Bande		Int.	$\frac{1}{\lambda}$ (vac.) cm^{-1}	$\Delta \frac{1}{\lambda}$ cm^{-1}
Dés.	n°	Dés.	n°				Dés.	n°	Dés.	n°			
K	171			10	35198		L	184			9	36151	
		K'	172	3	35274	76			L'	185	2	36220	69
K ₁	176			7	35602		L ₁	190			7	36564	
		K ₁ '	177	2	35674	72			L ₁ '	191	2	36625	61
K ₂	181			7	36007		L ₂	196			6	36963	
		K ₂ '	183	2	36076	69			L ₂ '	197	1	37026	63
K ₃	188			6	36409		L ₃	200			4	37360	
		K ₃ '	189	2	36480	71			L ₃ '	201	1	37433	73
K ₄	194			3	36808								
		K ₄ '	195	1	36880	72							

Un certain nombre de bandes plus faibles sont décalées du côté des grandes longueur d'onde à partir des bandes fortes des séries K et L. Elles correspondent à des passages d'états de vibration élevés de la molécule normale. Ce décalage est en moyenne égal à 125 cm^{-1} . C'est une valeur voisine de celle trouvée dans la première région où on trouve une fréquence égale à 130 cm^{-1} . Voir tableau XII.

Une deuxième série de bandes décalées vers le rouge à partir des bandes K et L est décalée environ de 215 cm^{-1} , ce sont les bandes K^{-2} , K_1^{-2} , K_2^{-2} données dans le tableau XIII.

TABLEAU XII

Bande		Bande		Int.	$\frac{1}{\lambda}$ (vac.) cm^{-1}	$\Delta \frac{1}{\lambda}$ cm^{-1}
Dés.	n°	Dés.	n°			
K	171			10	35198	
		K ⁻¹	138	3	35081	117
K ₁	176			7	35602	
		K ₁ ⁻¹	174	2	35483	119
K ₂	181			7	36007	
		K ₂ ⁻¹	180	2	35884	123
K ₃	188			6	36409	
		K ₃ ⁻¹	186	3	36285	124
K ₄	194			3	36808	
		K ₄ ⁻¹	192	2	36679	129
L	182			9	36151	
		L ⁻¹	184	3	36032	119

TABLEAU XIII

Bande		Bande		Int.	$\frac{1}{\lambda}$ (vac.) cm^{-1}	$\Delta \frac{1}{\lambda}$ cm^{-1}
Dés.	n°	Dés.	n°			
K	171			10	35198	
		K ⁻²	166	1	34992	206
K ₁	176			7	35602	
		K ₁ ⁻²	173	1	35387	215
K ₂	181			7	36007	
		K ₂ ⁻²	179	1	35788	219

Elles correspondent au passage des états vibratoires supérieurs de la molécule au deuxième état d'activation électronique.

En dehors de ces bandes, on trouve pour une concentration plus élevée de bandes R_1 à R_6 situées du côté des grandes longueurs d'onde.

Ces bandes R_1 à R_2 sont si faibles qu'elles n'apparaissent qu'à des concentrations de vapeur auxquelles les bandes $K-N_1$ sont recouvertes par l'absorption totale. Aussi n'est-il pas possible de comparer au moyen du photomètre leur intensité avec celle de la bande K . Comme nous connaissons les concentrations de vapeur minimales $C_{\min}$ pour lesquelles ces bandes sont juste encore visibles, on peut se faire une idée des intensités relatives au moyen du rapport des valeurs correspondantes de $\frac{1}{C_{\min}}$.

Si $\frac{1}{C_{\min}}$ pour la bande K est représenté par 1, on a

$$\frac{1}{C_{\min}} \text{ pour les bandes } R_4, R_5, R_6 = 0,14.$$

$$\frac{1}{C_{\min}} \text{ pour les bandes } R_1, R_2, R_3 = 0,11.$$

La bande K est donc à peu près sept fois plus intense que les bandes R_4-R_6 et neuf fois plus que les bandes R_1-R_3 .

Ces bandes R_6 à R_1 sont décalés vers le rouge à partir de la bande K de 356 à 1 208 cm^{-1} . Elles sont assez larges et il n'est pas possible de mesurer exactement leur position. Étant donné leur faible intensité, on peut admettre qu'elles proviennent des états vibratoires élevés de la molécule normale. Le spectre Raman contient toute une série de fréquences et on peut établir des relations entre ces fréquences et les positions des bandes R_1 à R_6 . Le tableau suivant contient les comparaisons.

Bandes :		$\Delta\nu$	Raies Raman
R_1	$n^\circ 160 \rightarrow K$	$n^\circ 171$	1208 cm^{-1}
R_2	$161 \rightarrow K$	»	1204 cm^{-1} .
R_3	$162 \rightarrow K$	»	1001 + 112 cm^{-1} .
R_4	$163 \rightarrow K$	»	1001 cm^{-1} .
R_5	$164 \rightarrow K$	»	440 + 109 cm^{-1} .
R_6	$165 \rightarrow K$	»	440 cm^{-1} .
			128 + 218 = 346 cm^{-1} .

Par conséquent les trois bandes R_1, R_3, R_5 correspondent à trois raies fortes du spectre Raman; les bandes R_2 et R_4 sont des combinaisons des raies Raman avec les fréquences 109 et 112 qui sont peut-être les fréquences ω_3^0 (130) et enfin la bande R_6 est, aux approximations près, la somme des fréquences ω_3^0 et ω_4^0 .

Si on admet qu'il s'agit de molécules normales ayant une énergie de vibration de 440 h. c. ergs, les valeurs de $\frac{1}{C_{\min}}$ données plus haut pour la bande R_5 correspondent bien avec les valeurs calculées d'après la distribution de Boltzmann. On a à 30° C. :

$$\frac{N_{440}}{N_0} = 0,12 \text{ et } \frac{C_{\min. K}}{C_{\min. R_5}} = 0,14.$$

Cette concordance ne se retrouve pas pour la bande R_3 . On trouve en effet

$$\frac{N_{1001}}{N_0} = 0,009 \text{ et } \frac{C_{\min. K}}{C_{\min. R_3}} = 0,11.$$

Les bandes R_1 à R_3 sont donc environ 12 fois plus intenses qu'elles ne devraient l'être si les probabilités de passage étaient les mêmes pour les bandes K et R_3 .

En résumé : la grande majorité des bandes de la deuxième région peut être représentée par la formule générale

$$\nu = \nu_0 + n \cdot 70 + \nu_5'' \cdot 954 + \nu_6'' \cdot 400 - \nu_3^0 \cdot 130 - \nu_4^0 \cdot 218 - \nu_5^0 \cdot 1204 \\ - \nu_6^0 \cdot 1001 - \nu_7^0 \cdot 440.$$

où $\nu_0 = 35\,198 \text{ cm}^{-1}$ et $n = 0,1 \text{ ou } 2 (*)$

$$\nu_3'' = 0, 1, 2, 3; \quad \nu_6'' = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6;$$

$$\nu_3^0 = 0, 1; \quad \nu_4^0 = 0, 1; \quad \nu_5^0 = 0, 1; \quad \nu_6^0 = 0, 1; \quad \nu_7^0 = 0, 1.$$

Dans le tableau général qui contient la liste complète des bandes (tableau I), nous avons indiqué les différentes valeurs des nombres quantiques de vibration et les résultats des calculs à côté des valeurs observées.

La précision des mesures de la deuxième région d'absorption est moins bonne que celle de la première puisque les bords des bandes se déplacent assez fortement lorsqu'on élève la pression et que, de plus, elles sont souvent assez larges.

3° Structure de la troisième région d'absorption. — Les bandes S à Y de la troisième région sont floues et recouvertes en partie par l'absorption continue. Ces bandes appartiennent à la région de prédissociation de la molécule. M. DE HEMPTINNE (*Journ. de Phys. et Rad.* 9, 357, 1928) a étudié la décomposition photochimique de la benzaldéhyde par les rayons de cette région. Les positions de ces bandes sont seulement approximatives.

On trouve trois fréquences qui se répètent plusieurs fois dans ces séries. On obtient, en effet, les différences suivantes entre les fréquences des différentes bandes :

$$S - T = 204 \text{ cm}^{-1}, \quad V - W = 208, \quad X - Y = 217.$$

$$S - V = 411 \text{ cm}^{-1}, \quad T - W = 415.$$

$$V - X = 757 \text{ cm}^{-1}, \quad W - Y = 766.$$

On peut donc admettre en première approximation trois fréquences $\omega'''_2 = 761$, $\omega'''_6 = 413$ et $\omega_4^0 = 218$; les deux premières appartiennent à la molécule au troisième état d'activation électronique et la troisième est la fréquence de vibration de la molécule normale qui apparaît déjà dans la première et la deuxième région du spectre d'absorption.

Résumé général. — La molécule de benzaldéhyde présente d'après les spectres d'absorption des trois régions deux fréquences de vibration de la molécule normale égales à 130 et 218 cm^{-1} ; trois fréquences de vibration du premier état

(*) Voir page 30.

d'activation : 1309, 728, 134 cm^{-1} ; deux fréquences de vibration du deuxième état d'activation : 954 et 400 cm^{-1} et deux fréquences de vibration du troisième état : 761 et 413 cm^{-1} . De plus, dans la deuxième région, apparaissent les bandes appartenant aux états de vibration de la molécule normale correspondant au spectre Raman, avec les fréquences 1203, 1010 et 440 cm^{-1} .

En ce qui concerne les états initiaux, nous avons vu que, pour le premier état électronique, il y a sept états se distribuant autour de $\nu' = 26923 \text{ cm}^{-1}$; pour le deuxième état, on a $\nu'' = 35198$ et pour le troisième $\nu''' = 41378 \text{ cm}^{-1}$.

CHAPITRE III

ABSORPTION DE L'ALDÉHYDE BENZOÏQUE EN SOLUTION

I. — TECHNIQUE

L'étude du spectre d'absorption de l'aldéhyde benzoïque en solution dans l'hexane optiquement pur et dans l'alcool éthylique a été faite par la méthode de V. HENRI. Les solvants ont été purifiés d'après les prescriptions de V. HENRI et CASTILLE (1).

Les solutions étaient photographiées immédiatement après leur préparation et étudiées dans des tubes à épaisseurs variables complètement en quartz, qui s'adaptent par rodage l'un dans l'autre et qui portent des fenêtres en quartz poli soudées. Les calculs du coefficient d'extinction moléculaire ε ont été faits d'après les méthodes habituelles et ε calculés par la formule

$$\varepsilon = \frac{0,9}{c \cdot d} \log \frac{t}{t_0},$$

0,9 étant la constante des plaques employées, c la concentration en mol./gr. par litre, d l'épaisseur de la couche en cm., t la durée d'exposition à travers la solution et t_0 la durée d'exposition à travers le solvant pur.

II. — SPECTRE DES SOLUTIONS DE BENZALDÉHYDE

L'absorption des solutions alcooliques de benzaldéhyde a déjà été mesurée par V. HENRI (1). Notre étude a porté sur les solutions hexaniques de benzaldéhyde dont nous avons déterminé les coefficients d'extinction moléculaire ε selon la méthode de V. HENRI. La figure 7 représente la courbe des $\log \varepsilon$ pour les solutions de la benzaldéhyde dans l'hexane et dans l'alcool (les solutions alcooliques ont été mesurées par nous à nouveau). Les courbes correspondantes de ε sont données à la figure 8.

Le spectre de la solution hexanique de la benzaldéhyde se compose de trois régions qui concordent nettement avec les trois régions du spectre de vapeur.

(1) *Bull. Soc. chimie biologique*, 6, 299 (1924).

(1) V. HENRI, *Etudes de Photochimie*, Paris, 1919.

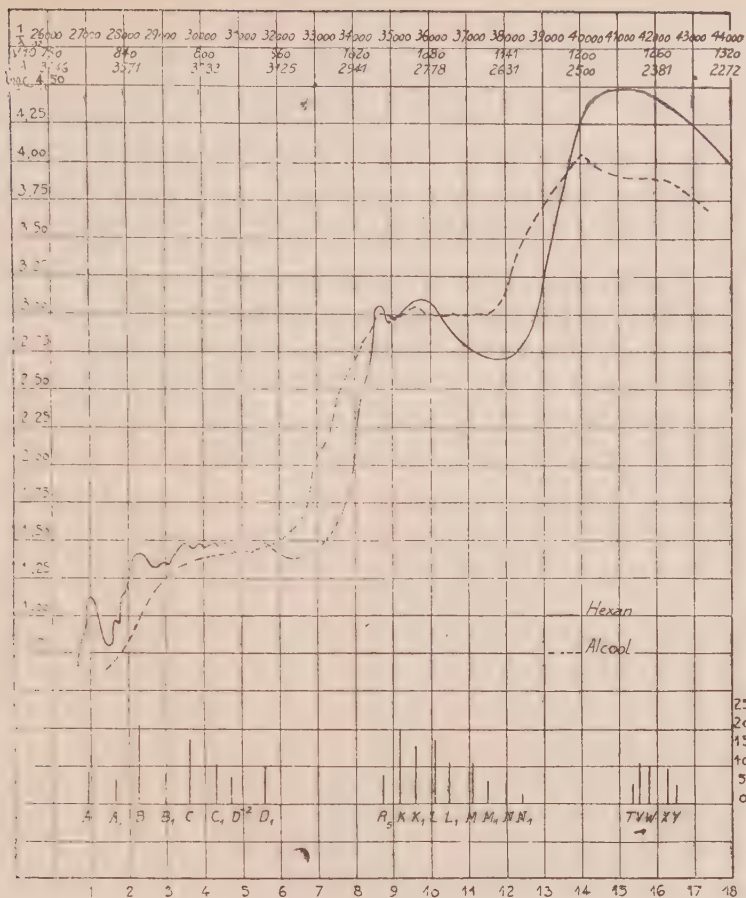


Fig. 7.

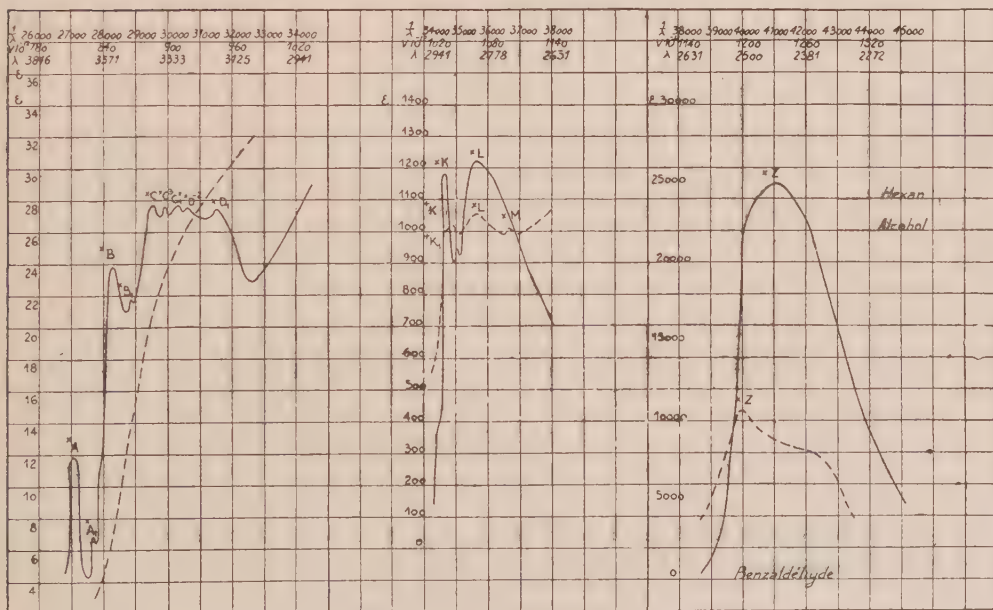


Fig. 8.

La première région s'étend de $3\,730\text{ \AA}$ ($26\,700\text{ cm}^{-1}$) à $3\,057\text{ \AA}$ ($32\,700\text{ cm}^{-1}$) et présente 9 bandes étroites. Comme on le voit au tableau XIV, ces bandes correspondent aux groupes les plus intenses de la première région du spectre de vapeur.

Le tableau montre que les vibrations fondamentales ω_1' et ω_2' du premier état d'activation électronique peuvent être approximativement mesurées dans le spectre de la solution hexanique. Le dernier terme de la série ν_1' , soit le groupe D, n'est pas visible dans le spectre de solution; par contre, le groupe D^{-2} qui est dans le spectre de vapeur plus intense que D, se traduit par la bande $*D^{-2}$. Les séries ν_3' n'apparaissent pas non plus dans le spectre de solution; seule, une bande $*C^3$ correspond au groupe C^3 .

Le décalage des bandes du spectre de solution par rapport aux groupes correspondants du spectre de vapeur est dans la première région inférieure à 50 cm^{-1} et se trouve donc dans les limites de précision de la spectroscopie des solutions.

La deuxième région est située entre $3\,057\text{ \AA}$ ($32\,700\text{ cm}^{-1}$) et $2\,645\text{ \AA}$ ($37\,800\text{ cm}^{-1}$) et ne présente que les trois bandes $*K$, $*L$ et $*K_1$, qui sont décalées vers le visible de 550 à 600 cm^{-1} par rapport aux bandes K, L et K_1 du spectre de vapeur (voir tableau XIV).

TABLEAU XIV

Bande	Solution hexanique			Solution alcoolique			Vapeur	
	λ (int) Å	$\frac{1}{\lambda}$ cm ⁻¹	ϵ	λ (int.) Å	$\frac{1}{\lambda}$ cm ⁻¹	ϵ	Bande	$\frac{1}{\lambda}$ cm ⁻¹
Première région.								
*A	3702	27000	14	Pas de structure			A	26832-26976
*A ₁	3615	27650	9				A ₁	27591-27702
*B	3538	28250	28				B	28144-28286
*B ₁	3459	28900	24				B ₁	28899-29017
*C	3388	29500	30				C	29455-29598
*C ³	3343	29900	30				C ³	29912-29998
*C ₁	3310	30200	30				C ₁	30246-30290
*D ⁻²	3267	30600	30				D ⁻²	30602-30658
*D ₁	3163	31600	30				D ₁	31542-31610
Deuxième région.								
*K	2889	34600	1180	2881	34700	1010	K	35349
*K ₁	2860	34950	940	—	—	—	K ₁	35602
*L	2804	35650	1210	2800	35700	1040	L	36151
*M	—	—	—	2731	36600	1000	M	37109
Troisième région.								
*Z	2438	41000	25000	2499	40000	11000	S à X	41537-42559

Les vibrations fondamentales ω_5'' et ω_6'' apparaissent donc également dans le spectre de solution.

La troisième région s'étend de $2654 \text{ \AA}$ (37.800 cm^{-1}) à environ $2000 \text{ \AA}$ (49980 cm^{-1}); elle possède un maximum à 41000 cm^{-1} qui est déplacé vers le visible de 600 cm^{-1} environ par rapport au maximum d'intensité de la région correspondante du spectre de vapeur voir (tableau XIV).

Le spectre de la solution alcoolique n'a pas de bandes dans la première région. Dans la deuxième, il présente trois maxima d'absorption aplatis qui sont situés 400 à 500 cm^{-1} plus près du visible que les bandes K, L, M du spectre de vapeur. Le maximum de la troisième région apparaît assez nettement à 40000 cm^{-1} . L'intensité de l'absorption est dans chacune des trois régions plus faibles pour la solution alcoolique que pour la solution hexanique ; dans l'intervalle de ces régions, par contre, la solution alcoolique est celle dont l'absorption est la plus forte.

CHAPITRE IV

LE SPECTRE RAMAN DE L'ALDÉHYDE BENZOÏQUE ET LE SPECTRE INFRA-ROUGE

I. — SPECTRE RAMAN

Nous avons mesuré ce spectre d'après la méthode de Wood ⁽¹⁾. Comme source de lumière, nous avons utilisé une lampe à vapeur de mercure fonctionnant sur courant continu (4 ampères). Les photographies ont été réalisées au moyen d'un spectrographe dont la dispersion est de 25 Å par millimètre.

Le spectre Raman de la benzaldéhyde liquide a été dernièrement mesuré par différents auteurs qui disposaient de moyens plus perfectionnés que nous. Les résultats de ces recherches sont résumés avec les nôtres dans le tableau suivant :

TABLEAU XV

Auteur cm ⁻¹	Petrikahn & Hoch- berg cm ⁻¹	Dadiou & Kohlrausch		Venkatesvaran & Bhagavantam		Pal & Sengupta		Fréquences observées dans les spectres :
		cm ⁻¹	Int.	cm ⁻¹	Int.	cm ⁻¹	Int.	
—	145	—	—	—	—	—	—	u. v.
—	241	214-280	2	248	0	230	0, 1	u. v.
440	443	438	3	441	1	437	1, 4	u. v.
620	623	612	3	617	2	615	1, 3	—
—	654	642	1	651	0	652	0, 1	i. r.
—	—	—	—	748	0	755	0, 0	i. r.
831	832	824	3	829	2	828	1, 4	i. r.
999	1003	1000	5	1000	8	1002	5, 8	i. r. et u. v.
—	—	—	—	1023	1	1023	0, 1	—
1168	1168	1159	3	1168	0, 3	1164	0, 3, 5	i. r.
1203	1206	1200	4	1205	0, 8	1205	1, 4, 6	i. r. et u. v.
—	—	—	—	1232	0	—	—	—
—	—	1388	½	1397	0	1392	1, 1	i. r.
—	—	1452	0	1459	0	1457	0, 0	i. r.
—	—	—	—	—	—	1495	0, 1	—
1601	1599	1594	7	1598	2, 8	1598	1, 6, 10	i. r.
1704	1701	1696	7	1701	1, 8	1703	0, 1, 2, 10	i. r.
—	—	2922	3	—	—	—	—	—
3062	—	3057	3	3068	1, 3	3065	1, 1, 3, 5	i. r.

(1) *Phil. Mag.*, 6, 729 (1928).

Remarquons que les lignes anti-Stokes n'ont pas été observées alors qu'on en devrait attendre pour les fréquences Raman 145 cm^{-1} et 241 cm^{-1} .

En dehors des raies des spectres Raman, différents auteurs ont observé un spectre continu. Mais l'existence de ce spectre continu ne peut pas être attribuée à l'effet Raman. En effet, à la suite de purifications très soignées, on observe que le fond continu disparaît. D'autre part, BAER (*Zeit. f. Phys.*, **79**, 455, 1932) a montré par illumination avec une lumière polarisée circulairement que le fond continu ne fait pas partie de l'effet Raman. Il appartient toujours à la fluorescence. M. BAER a montré qu'il n'existe encore pas un seul exemple de spectre continu attribuable à un effet Raman.

En comparant les spectres Raman d'un très grand nombre de substances organiques diverses, DADIEU et KOHLRAUSCH ⁽¹⁾ ont trouvé toute une série de régularités importantes. D'abord, il y a lieu de distinguer des fréquences de vibration de certains groupes qui composent la molécule, et puis des vibrations interatomiques qui se produisent entre les atomes qui composent ces groupes. Certains groupements se manifestent toujours par des fréquences déterminées du spectre Raman. Ainsi, les dérivés du benzène présentent très souvent cinq raies Raman, dont les fréquences moyennes sont 609, 997, 1 160, 1 598 et 3 054 cm^{-1} . Ces fréquences sont dans le cas de la benzaldéhyde égales d'après DADIEU et KOHLRAUSCH à 612, 1 000, 1 159, 1 694 et 3 057. Le groupe carbonyle $\text{C}=\text{O}$ des aldéhydes ($\text{H}\cdot\dot{\text{C}}=\text{O}$) est toujours caractérisé par une raie dont la fréquence est comprise entre 1 647 et 1 768 cm^{-1} suivant les substituants. Dans le cas présent, c'est la raie 1696 qui appartient au groupe $\text{C}=\text{O}$. Les raies 1 388 et 1 459 doivent être attribuées aux liaisons C-C entre le carbone aromatique et le carbonyle. La raie 2 932 appartient au groupe aliphatique C-H. On voit ainsi que presque toutes les raies du spectre Raman de la benzaldéhyde s'expliquent par les différents groupes dont se compose la molécule.

II. — SPECTRE INFRA-ROUGE

Le spectre d'absorption dans l'infra-rouge proche donne les fréquences fondamentales de vibration de la molécule à l'état électronique normal. Mais les résultats de la spectroscopie dans l'infra-rouge ne sont pas (pour des raisons de technique) très précis; ils sont aussi incomplets, car les vibrations fondamentales inactives d'une molécule (celle qui ne produisent pas de moment électrique) n'apparaissent jamais seules dans le spectre infra-rouge, mais seulement en combinaison avec les vibrations fondamentales actives.

Le spectre d'absorption infra-rouge n'a pas encore été mesuré pour la vapeur

⁽¹⁾ A. DADIEU et K. W. F. KOHLRAUSCH, *Wiener Berichte* IIa, 138 (1929) I. p. 41, II p. 335, III p. 419, IV p. 607, V. p. 651.

A. DADIEU, K. W. F. KOHLRAUSCH, *B.* 63, p. 1657 (1930).

de benzaldéhyde. Il a par contre été étudié pour la benzaldéhyde liquide par COBLENTZ ⁽¹⁾, V. HENRI ⁽²⁾, LECOMTE ⁽³⁾, J. W. ELLIS ⁽⁴⁾.

Les résultats les plus complets sont ceux de COBLENTZ qui a étudié l'absorption de la benzaldéhyde jusqu'à 16 μ . Il trouve les bandes indiquées dans le tableau suivant. Nous donnons les longueurs d'onde, les fréquences en cm^{-1} , les intensités relatives et, dans la dernière colonne, les raies Raman trouvées par différents auteurs.

TABLEAU XVI

λ μ	$\frac{1}{\lambda}$ cm^{-1}	J	Raman cm^{-1}	λ μ	$\frac{1}{\lambda}$ cm^{-1}	J	Raman cm^{-1}
0,84	11905	1	—	6,89	1451	3	1456
0,95	10526	00	—	7,19	1351	4	1392
1,05	9524	0	—	7,68	1302	6	1202
1,45	6857	1	—	8,48	1179	5	1165
1,65	5917	1	—	9,37	1067	2	—
2,21	4525	2	—	9,98	1002	4	1001
2,48	4032	3	—	10,36	965	0	—
3,25	3077	3	3063	10,83	923	2	—
3,54	2825	5	2922	11,21	892	1	—
4,30	2326	0	—	11,61	861	0	—
5,08	1965	0	—	12,11	826	6	829
5,83	1715	7	1702	13,42	745	6	752
6,23	1605	8	1598	14,61	685	5	—
6,55	1527	0	—	15,45	647	7	650

On voit que les bandes infra-rouges de longueur d'onde supérieure à 3 μ coïncident presque toutes avec des raies du spectre Raman. Il y a dans ce résultat une vérification très belle de l'exactitude de la théorie de production du spectre Raman.

⁽¹⁾ COBLENTZ : *Investigations of infrared Spectra*, Washington 1905. p. 90 et tableaux.

⁽²⁾ V. HENRI : *Etudes de photochimie* (1919).

⁽³⁾ LECOMTE : *C. R.*, t. 180 (1925), p. 1481.

⁽⁴⁾ J. W. ELLIS : *Phys. Rev.*, t. **33** (1929), p. 27.

J. Franklin Inst. t. 208 (1929), p. 507.

J. Am. Chem. Soc., t. 51 (1929), p. 1384.

Trans. Farad. Soc., t. 25 (1929), p. 888.

CHAPITRE V

EFFET DE LA TEMPÉRATURE SUR LE SPECTRE D'ABSORPTION DE LA BENZALDÉHYDE. DISSOCIATION PHOTOCIMIQUE. FLUORESCENCE.

1° **Prédissociation thermique.** — L'étude des spectres d'absorption de différentes vapeurs à des températures de plus en plus élevées, faites par M. V. HENRI et ses collaborateurs SCHOU, M. de HEMPTINE, ERRERA, WIELAND, KOFLER et ALMASY a montré que, si on emprisonne une certaine quantité d'une vapeur quelconque dans un tube en quartz soudé et si on photographie le spectre d'absorption, on observe qu'à mesure que la température augmente, les bandes du côté ultra-violet deviennent floues et une absorption continue vient se superposer au spectre de bande. Ce fait a été observé pour l'aldéhyde formique, l'aldéhyde acétique, le phosgène, le sulfure de carbone, l'anhydride sulfureux, les dérivés dichlorés du benzène et l'aldéhyde benzoïque. Il y a là un résultat général montrant que la limite de prédissociation se déplace de plus en plus vers les grandes longueurs d'onde à mesure que la température augmente.

M. DE HEMPTINE (*Journ. de Phys. et Rad.*, VI, 9, 357, 1928), a étudié l'influence de la température sur le spectre d'absorption de la benzaldéhyde dans la deuxième région.

Nous avons poursuivi cette étude pour la première région. Dans ce but, nous avons rempli des tubes d'absorption en quartz avec des quantités de benzaldéhyde telles que le volume du tube soit saturé de vapeur à 90-100°. La région étudiée du spectre a ensuite été photographiée à des températures variant entre 104 et 278°.

Ces photographies montrent que, si la vapeur de benzaldéhyde non saturée est portée à une température supérieure à 130°, l'absorption continue de la première région augmente en intensité, mais sa limite vers le visible reste constante à 300 cm^{-1} près ⁽¹⁾. En même temps, les bandes de cette région deviennent floues (prédissociation) et diminuent d'intensité. A 278°, le spectre de bandes a disparu tout entier, mais n'a pas été recouvert par la plage d'absorption continue. A la place où, dans les conditions normales de température, apparaît le groupe A, le fond continu ne montre à 278° qu'un noircissement régulier. M. de HEMPTINE a obtenu pour la deuxième région un résultat analogue.

(1) Ceci ressort d'une façon très nette des microphotogrammes des clichés.

Si, après avoir chauffé la benzaldéhyde à 270° , on la refroidit à 110° et photographie à nouveau la première région du spectre, on obtient exactement les mêmes bandes qu'avant l'élévation de la température.

La planche IV reproduit des agrandissements des clichés que nous avons pris à 104° , 278° et de nouveau après refroidissement à 104° .

2° Dissociation de la vapeur de benzaldéhyde par absorption de la lumière dans la première région. — La décomposition de la molécule de benzaldéhyde par absorption dans la deuxième région a déjà été étudiée par M. de HEMPTINNE. Il a illuminé la benzaldéhyde à la température ordinaire et à la pression de 0,2 mm. Hg, avec un rayonnement dont les longueurs d'onde s'étendent de $2400 \text{ \AA}$ (41654 cm^{-1} , près de la bande V, III^e région) à $2600 \text{ \AA}$ (38450 cm^{-1} , près de la bande N₁) ; il en est résulté une forte décomposition en benzène et oxyde de carbone. En illuminant, par contre, la vapeur dans les mêmes conditions de température (20°) et de pression avec un rayonnement dont les longueurs d'onde sont plus grandes que $2700 \text{ \AA}$ (37260 cm^{-1} , près de la bande K₅), il n'a observé aucune décomposition. L'étude de l'effet de température sur la deuxième région du spectre d'absorption montre que les bandes qu'on obtient à 20° à la pression de 0,2 mgr. Hg disparaissent à 200° ; on n'observe alors plus qu'une absorption continue. A cette température, les rayons de cette région décomposent la benzaldéhyde.

Notre étude a porté sur la décomposition photochimique de la molécule de benzaldéhyde par les rayons de la première région. Il fallait en première ligne éviter l'absorption de la lumière dans la deuxième et la troisième région. Nous y sommes facilement arrivés en utilisant un² filtre spectral en verre mince qui n'est transparent que pour les longueurs d'onde plus grandes que $3214 \text{ \AA}$ (31105 cm^{-1}). Comme source, nous avons employé une lampe à vapeur de mercure fonctionnant sur courant continu sous 4 ampères. Les tubes à réaction en quartz fondu avaient 15 centimètres de long sur 2 centimètres de diamètre, avec des fenêtres en quartz poli, soudées à leurs extrémités. Pour illuminer à des températures élevées, ces tubes ont été introduits dans un four électrique avec une fenêtre de 3×12 centimètres dans laquelle le filtre spectral en verre a été fixé. La distance entre la source lumineuse et le tube de réaction était de 17 centimètres. La concentration de la vapeur non saturée de benzaldéhyde était de 180 mgr. par litre correspondant à la concentration de saturation à 83° . Pour démontrer la formation du benzène, nous avons, avant et après chaque illumination, photographié le spectre d'absorption à 20° avec le spectrographe Hilger E 2 à optique en quartz. Nous avons dû choisir une température aussi basse, afin que l'absorption totale de la benzaldéhyde ne recouvre pas le spectre du benzène.

Nous n'avons constaté aucune décomposition après 65 heures d'illumination de la vapeur à 100° avec le rayonnement absorbé par les groupes de bandes A⁻² à D⁻². Le cliché pris à 20° après l'illumination ne montre pas de bandes du benzène. Si, par contre, on illumine pendant 65 heures à 270° , les autres conditions restant les mêmes, le cliché correspondant pris à 20° présente des

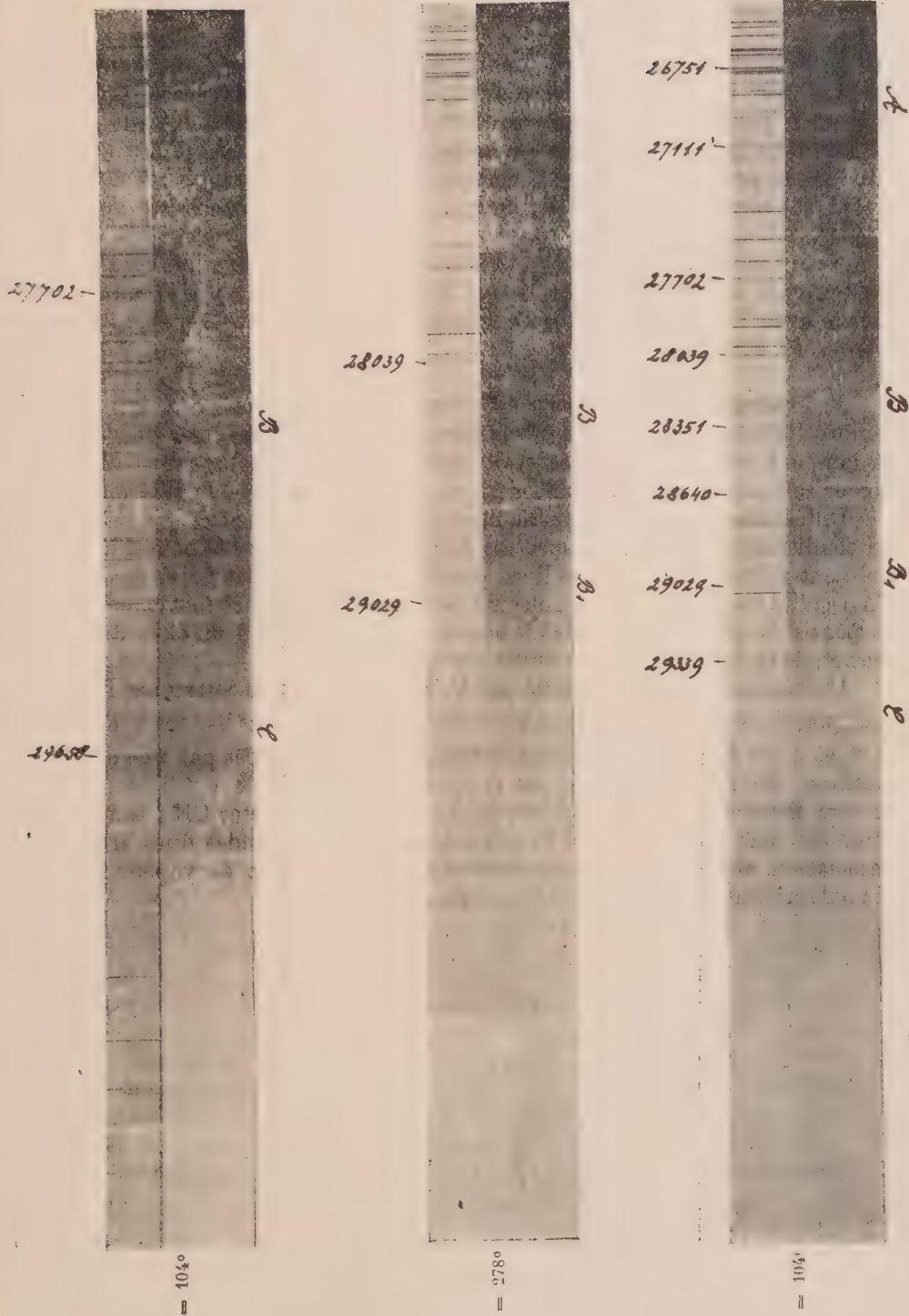


PLANCHE IV.

bandes du benzène très intenses. Comme nous l'avons exposé plus haut, si l'on porte à 270° la vapeur de benzaldéhyde dont la concentration est celle de saturation pour 83°, l'absorption dans la première région devient continue. Nous venons de voir que, dans les mêmes conditions, la décomposition photochimique se produit fortement. Il ne peut pas être question d'une décomposition purement thermique, car celle-ci ne commence à avoir une vitesse appréciable qu'entre 400 à 500°.

Nous tenons à remarquer que l'apparition d'une absorption continue n'est pas toujours suivie d'une dissociation photochimique, ainsi que nous l'avons montré avec Th. WAGNER-JAÛRREGG pour la vapeur de phosgène (*Naturwissenschaften* 19, 270, 1931).

3° Fluorescence de la vapeur de benzaldéhyde. — Nous avons fait un grand nombre d'expériences pour obtenir la fluorescence de la vapeur de benzaldéhyde. La lampe à mercure employée était très puissante et nous avons illuminé la vapeur soit par la lumière totale, soit par la lumière filtrée sur différents filtres.

Différentes vapeurs, en particulier celle du benzène, nous ont donné dans ces conditions de très beaux spectres de fluorescence. Avec la benzaldéhyde, on n'obtient aucune fluorescence. Il est possible que ce résultat doive être rattaché à la fragilité très grande de la molécule de benzaldéhyde. Il se forme, en effet, sur les parois du tube un léger dépôt solide qui correspond à un effet de polymérisation de la benzaldéhyde produite par la lumière.

Un cas analogue a été étudié par V. HENRI et JAMES SMITH sur l'aldéhyde acétique; dans ce cas, on trouve entre 3 400 et 3 100 Å des bandes fines et entre 3 100 et 2 700 Å des bandes floues prédissociées superposées par une absorption continue. En illuminant avec les rayons de la région de prédissociation, les auteurs observent une dissociation photochimique en CO et CH₄, tandis qu'en illuminant par des rayons de la première région de bandes fines, il n'y a pas dissociation, mais on observe une diminution de la pression de vapeur indiquant une polymérisation de l'aldéhyde acétique.

CONCLUSIONS

Le travail présent constitue une contribution à l'étude des molécules en Y contenant un groupe carbonyle $C=O$.

La molécule étudiée spécialement est l'aldéhyde benzoïque.

1° L'aldéhyde benzoïque présente un spectre Raman et un spectre infra-rouge qui se correspondent très exactement.

Le spectre Raman étudié par nous et comparé à celui des autres auteurs contient entre 650 et $3\,063\text{ cm}^{-1}$ 15 raies; sur ce nombre, neuf coïncident très exactement avec des bandes infra-rouges. De plus, deux fréquences Raman égales à 145 et 242 coïncident avec des fréquences de vibration que l'on trouve dans le spectre ultra-violet.

2° Le spectre ultra-violet de la benzaldéhyde à l'état de vapeur se compose de trois régions différentes qui correspondent à trois états d'activation électroniques de la molécule.

Ce spectre est un spectre de vibration. Les moments d'inertie de la molécule sont trop grands pour que l'on puisse observer un spectre de rotation.

3° Les bandes dans chaque région sont plus nettes du côté visible que du côté ultra-violet. Dans chaque région, on observe une prédissociation du côté ultra-violet.

4° Cette limite de prédissociation se propage de plus en plus vers le visible lorsqu'on élève la température.

Dans la troisième région, toutes les bandes sont diffuses, elles correspondent toutes à un état de prédissociation de la molécule.

5° Les rayons correspondant à la troisième région d'absorption de la molécule produisent déjà à la température ordinaire une dissociation de la molécule en oxyde de carbone et benzène.

Les rayons de la deuxième région ($2\,750\text{ Å}$) n'agissent pas à la température ordinaire, mais lorsque l'on élève la température, et que les bandes d'absorption deviennent floues et continues, les mêmes rayons provoquent une dissociation de la molécule.

Les rayons de la première région ($3\,200\text{ Å}$) n'agissent pas à la température ordinaire, ni à 100° . Par contre, à la température de 270° , les mêmes rayons produisent une dissociation de la molécule. L'étude du spectre montre qu'à cette température, les bandes d'absorption sont continues et très floues. Il y a donc correspondance complète entre la sensibilité photochimique de la molécule et l'état de prédissociation déterminé par l'aspect des bandes d'absorption.

6° Des essais nombreux, très prolongés, pour observer un spectre de fluorescence de la vapeur de benzaldéhyde ont donné un résultat négatif. Pourtant dans les mêmes conditions, les vapeurs de benzène et de certains dérivés du benzène donnaient un spectre de fluorescence très intense. Cette absence de la fluorescence de la vapeur de benzaldéhyde est en rapport avec une réaction photochimique de la molécule.

7° L'étude de la structure du spectre d'absorption des trois régions a montré que la molécule possède toute une série de fréquences de vibration dans les trois états d'activation électronique. Les fréquences de vibration trouvées dans le premier état d'activation sont égales à 1 309, 728 et 134 cm^{-1} . Pour le deuxième état de vibration, 954 et 400 cm^{-1} . et pour le troisième état de vibration, 761 et 413 cm^{-1} . De plus, on retrouve dans ces trois régions les états de vibration de la molécule normale avec les fréquences 130, 218, 440, 1 001 et 1 203 cm^{-1} qui se retrouvent dans le spectre Raman et dans le spectre infrarouge de la molécule d'aldéhyde benzoïque.

8° L'étude du spectre d'absorption des solutions d'aldéhyde benzoïque dans l'hexane a montré la présence de trois régions d'absorption qui correspondent aux régions d'absorption de la vapeur. Ces spectres d'absorption de solutions se décomposent en séries de bandes assez fines qui correspondent au spectre de la vapeur.

9° Le rapport des intensités de l'absorption dans ces trois régions est égal en moyenne à 30 : 1 200 : 25 000. Le même rapport des intensités se retrouve dans les spectres de vapeur lorsque, pour l'exprimer, on prend les pressions de vapeur minima pour lesquelles apparaissent les bandes d'absorption de ces trois régions.

BIBLIOGRAPHIE

1. AUGER (P). — *L'effet photoélectrique composé*. Thèses, Paris 1926 (Analogie à la prédissociation).
2. BAER (R). — *Zeitsch., f. Phys.* 79, 455, 1932. (Existence du spectre Raman continu).
3. BIRGE (R. T.). — *Molecular spectra in Gases. Bul. Nat. Res. Counc.* 1926 (Spectres des molécules diatomiques).
4. CABANNES (J). — *Conf. d'actualités Scient. et industr.* Paris 1930 (Effet Raman).
5. CABANNES (J). — *La diffusion moléculaire de la lumière*. Paris 1929 (Anisotropie de la polarisation des molécules).
6. CABANNES (J). et DAURE (P). — *Comptes rend.*, 186, 1533, 1928 (Effet Raman).
7. COBLENTZ (W. W.). — *Investigations of infrared Spectra*. Washington 1905 (Spectre infra-rouge de l'aldéhyd benzoïque).
8. DADIEU (A). et KOHLRAUSCH (K. W. F.). — *Wiener Ber.*, 138, 1929 ; 335, 419, 607, 651, 1929 (Spectres Raman).
9. DADIEU (A). et KOHLRAUSCH (K. W. F.). — *Chem. Ber.*, 63, 251, 1930 (Effet Raman du groupe CO).
10. DADIEU (A). et KOHLRAUSCH (K. W. F.). — *Journ. opt. Soc. Am.*, 24, 286, 1931 (Effet Raman des molécules compliquées).
11. DEBYE (P). — *Physik. Zeitsch.*, 13, 97, 1912 (Dipôles).
12. DEBYE (P). — *Polare Molekeln*. Leipzig 1929 (Dipôles).
13. DEBYE (P). — *Physik. Zeitsch.*, 28, 135, 1927 ; 30, 524, 1929 ; 31, 142, 348, 419, 1930 (Diffraction des rayons X).
14. DENNISON (D. M). — *Review of modern physics.*, 3, 1931 (Modèle moléculaire).
15. DESLANDRES. — *Ann. de Phys. et chim.*, 56, 1888 (Analyse des Bandes électroniques).
16. DIECKE (G). et KISTIAKOWSKY. — *Phys. Rev.*, 40, 1039, 1932 (Spectre d'absorption de l'aldéhyde formique).
17. ELLIS (J. W.). — *Phys. Rev.* 33, 27, 1929.
18. ELLIS (J. W.). — *Franklin Inst.*, 208, 507, 1929.
19. ELLIS (J. W.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1384, 1929.
20. ELLIS (J. W.). — *Farad. Soc.*, 25, 888, 1929. (17-20, Spectre infrarouge de l'aldéhyde benzoïque).
21. ERRERA (J.) et HENRI (V.). — *Journ. de phys. et Rad.*, 9, 205, 259, 1928 (Structure des molécules compliquées).
22. ESTERMANN (I.). — *Erg. d. exakt. Naturw.*, 8, 1929 (Dipôles).
23. FRANCK (J.) et SPONER (H.). — *Gött. Nachr.*, 1928, 241 (Prédissociation).
24. FRANCK (J.) et BORN (M.). — *Gött. Nachr.*, 1930, 138 (Prédissociation).
25. FRANCK (J.) SPONER (H.). et TELLER (E.). — *Zeitsch. phys. Chem. (B)*, 18, 88, 1932 (Prédissociation des molécules poliatomiques).
26. HEITLER (W). et LONDON (F.). — *Zeitsch. f. Phys.* 44, 455, 1927 (Formation des molécules).
27. HEMPTINNE (M. de). — *Comptes rend.*, 186, 1295, 1928.
28. HEMPTINNE (M. de). — *Journ. de phys. et Rad.*, 9, 357, 1928. (27, 28 Prédissociation de l'aldéhyd benzoïque).
29. HENRI (V). — *Etudes de photochimie*. Paris 1919 (Spectroscopie générale, spectres des solutions).
30. HENRI (V.). — *Structure des Molécules*. Paris 1925 (Spectres d'absorption des molécules bi et poliatomiques. Prédissociation).
31. HENRI (V.). — *Trans. Farad. Soc.*, 25, 765, 1929 (Spectres d'absorption des molécules poliatomiques).
32. HENRI (V.). — *Experimentelle Grundlagen der Prädissociation der Molekeln*. Leipziger Vorträge 1931 (Prédissociation des molécules bi- et poliatomiques).
33. HENRI (V). — *Journ. de Phys.*, 3, 181, 1922 (Spectre d'absorption de la vapeur de benzène).

34. HENRI (V.). — *Chem. Rev.*, IV, 189, 1927 (Structure de la molécule de méthane).
35. HENRI (V.). — *Comptes rend.*, 190, 179, 1930 (Chaleur de la dissociation de la molécule d'oxygène).
36. HENRI (V) et BIELECKI. — *Comptes rend.*, 155, 456, 1912 (Absorption des aldéhydes aliphatiques).
37. HENRI (V.) et CASTILLE (A.). — *Bul. Soc. chimie biol.*, 6, 299, 1924 (Purification des solvants).
38. HENRI (V.) et HOWELL (O. R.). — *Proc. Roy. Soc. A.*, 128, 192, 1930 (Spectres et structure de la molécule de phosgène).
39. HENRI (V.). et LASLO (H. G. de). — *Proc. Roy. Soc. A.*, 105, 602, 1924 (Spectres d'absorption de la vapeur de naphthalène et des méthyl-naphthalènes).
40. HENRI (V.) et SCHOU (S. A.). — *Journ. de chim. phys.*, 26, 665, 1929 (Spectres des aldéhydes aliphatiques en état de vapeur et en solution).
41. HENRI (V.). et SMITH (H. C.). — Voir : *Leipziger Vorträge* 1931 (Prédissociation de l'aldéhyde acétique).
42. HENRI (V.). et WOLFF (F.). — *Journ. de phys. et Rad.* 10, 81, 1929 (Monocycle de soufre SO).
43. HENRI (V.) et WURMSER (R.). — *Journ. de phys. et Rad.*, 8, 289, 1927 (Réaction photochimique).
44. HERZBERG (G.). — *Erg. d. exakt. Naturw.*, 10, 1931 (Présidissociation des molécules).
45. KAHLBAUM (G. W. A.). — *Zeitsch. f. phys. Chem.*, 26, 603, 1898 (Tension de la vapeur saturée de l'aldéhyde benzoïque).
46. KOHLRAUSCH (K. W. F.). — *Der Smekal Raman Effekt*, 1931.
47. KOHLRAUSCH (K. W. F.). — *Phys. Zeitsch.*, 32, 385, 1931 (Modèle moléculaire).
48. KRONIG (R. de). — *Zeitsch. f. Phys.* 50, 347, 1928 ; 62, 300, 1930 (Théorie de la prédissociation des molécules biatomiques).
49. LANGSETH (A.). — *Nature*, July, 1929 (Relations entre les spectres Raman et les spectres ultra-violet).
50. LEÇOMTE. *Comptes rend.*, 180, 1481, 1925 (Spectre infrarouge de l'aldéhyde benzoïque).
51. LEIFSON. — *Astrophys. Journ.*, 63, 73, 1926 (Spectre de CO).
52. LIGHT (L.). — *Zeitsch. f. phys. Chem.*, 122, 414, 1925 (Spectre d'absorption de la vapeur de glyoxal $\text{HCO} \cdot \text{COH}$).
53. MC LENNAN, SMITH et PETERS. — *Proc. Roy. Soc. Canada*, 19, 39, 1925 (Spectre de CO).
54. MARCK H. et WIERL (R.). — *Leipziger Vorträge* 1930 (Diffraction des rayons électroniques).
55. MATOSSI (F.). et ADERHOLD (H.). — *Zeitsch. f. Phys.*, 68, 692, 1931 (Effet Raman des molécules en Y).
56. MECKE (R.). — *Leipziger Vorträge* 1931 (Structure des molécules).
57. MECKE (R.). — *Stereochemie* 1932 (Structure moléculaire).
58. PAL (N. N.). et SEN GUPTA (P. N.). — *Indian Journ. of Phys.*, 5, 13, 1930 (Spectres Raman des aldéhydes. Fond continu dans les spectres Raman de l'aldéhyde benzoïque).
59. PETRIKALN A. et HOCHBERG. — *Zeitsch. f. phys. Chem.*, B. 4, 299, 1929 (Spectre Raman des aldéhydes).
60. POLANYI (M.). — *Naturw.*, 20, 289, 1932 (Formation des molécules).
61. POLANYI (M.) et WIGNER (E.). — *Zeitsch. f. Phys.* 33, 429, 1925 (Prédissociation par vibration).
62. RAMAN (C. V.) et KRISHNAN (K.). — *S. Nature*, 122, 12, 1928 (Effet Raman).
63. RASETTI (F.). — *Nature*, 123, 205, 1929 (Spectre Raman de CO).
64. SACK (H.). — *Erg. d. exakt. Naturw.*, 8, 1929 (Dipôles et structure moléculaire).
65. SAVARD (J.). — *Ann. de chim.*, 11, 287, 1929 (Spectres d'absorption de la vapeur des bidérivés du benzène).
66. SCHAPIRO (C.), GIBBS (R. C.). et JOHNSON (J.). — *Phys. Rev.*, 38, 1170, 1931. (Structure de la molécule de benzène).
67. VENKATESWARAN (S.) et BHAGAVANTAM (S.). — *Proc. Roy. Soc. A.*, 128, 252, 1930 (Spectre Raman des aldéhydes).
68. WOLF (K. L.). — *Leipziger Vorträge* 1931 (Anisotropie de la polarisation des molécules).
69. WOLF (K. L.). BRIEGLEB (G.) et STUART (H. A.). — *Zeitsch. f. phys. Chem.*, 6, 163, (1929) (Anisotropie des molécules et structure moléculaire).

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE

1° Géométrie des molécules.....	1
a) Diffraction des rayons X et des rayons électroniques par les molécules des vapeurs.....	1
b) Moments électriques des molécules.....	2
c) Anisotropie des molécules. Méthodes optiques.....	4
d) Moments d'inertie déduits des spectres de rotation.....	4
2° Les mouvements intramoléculaires.....	5
3° Formation et dissociation des molécules.....	8

CHAPITRE PREMIER

Absorption des rayons ultra-violets par la vapeur d'aldéhyde benzoïque

I. Technique employée.....	9
1° Obtention du spectre d'absorption.....	9
II. Description générale du spectre d'absorption ultra-violet de la benzaldéhyde à l'état de vapeur.....	10
1° Première région.....	11
2° Deuxième région.....	16
3° Troisième région.....	20
4° Intensité des bandes d'absorption des trois régions.....	20

CHAPITRE II

Analyse du spectre d'absorption de la vapeur de benzaldéhyde.

1° Structure de la première région.....	22
Rapports d'intensité dans la première région.....	27
2° Structure de la deuxième région du spectre d'absorption.....	28
3° Structure de la troisième région d'absorption.....	32

CHAPITRE III

Absorption de l'aldéhyde benzoïque en solution.

I. Technique.....	34
II. Spectre des solutions de benzaldéhyde.....	34

CHAPITRE IV

Le spectre Raman de l'aldéhyde benzoïque et le spectre infra-rouge.

I. Spectre Raman.....	38
II. Spectre infra-rouge.....	39

CHAPITRE V

*Effet de la température sur le spectre d'absorption de la benzaldéhyde.**Dissociation photochimique. Fluorescence.*

1 ^o Prédissociation thermique.....	41
2 ^o Dissociation de la vapeur de benzaldéhyde par absorption de la lumière dans la première région	42
3 ^o Fluorescence de la vapeur de benzaldéhyde	44
Conclusions	45
Bibliographie	47

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

L'EFFET RAMAN ET CONSTITUTION CHIMIQUE

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 3 Juillet 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

CHARLÉTY.

Imprimerie des PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE, Paris-Saint-Amand. — 5-7-1933.
